PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

03-252467

(43)Date of publication of application: 11.11.1991

(51)Int,CI.

CO9D 11/00 CO9D 11/02 C09D 11/02 CO9D 11/10

(21)Application number: 02-051290

(71)Applicant: MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing:

02.03.1990

(72)Inventor: TAKIMOTO HIROSHI

YONEYAMA TOMIO KAJIKAWA AKIRA

(54) RECORDING SOLUTION FOR INK-JET

PURPOSE: To obtain the title recording solution having high light resistance of picture, water resistance, excellent storage stability and discharge stability as recording solution, comprising water, a styrene-maleic acid copolymer, ε- caprolactam and a pigment.

CONSTITUTION: The objective recording solution substantially comprising water, a styrene-maleic acid copolymer [preferably having styrene/maleic acid=1/1-3/1 (molar ratio)], ε-caprolactam and preferably 1-7wt.% pigment (e.g. azo-based organic pigment or carbon black).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公 開 特 許 公 報(A) 平3-252467

識別記号 庁内整理番号 ⑤Int. Cl. 5 C 09 D 11/00 PSZ 6917-4 J 6917-4 J 6917-4 J PTF 11/02 PTG PTL В 11/10

43公開 平成3年(1991)11月11日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

50発明の名称 インクジェット用記録液

> ②特 願 平2-51290

願 平2(1990)3月2日 22出

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社 本 @発 明 者 滝

総合研究所内 @発 明 者 米

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社 Ш 富 雄

総合研究所内

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 三菱化成株式会社 梶 111 明 @発 田田 老

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 三菱化成株式会社 勿出 顋 人

個代 理 人 弁理士 長谷川 外1名

明

発明の名称

インクジェット用記録液

2 特許請求の範囲

実質的に水、スチレンーマレイン酸共重合体、 εーカプロラクタム及び顔料よりなることを特徴 とするインクジェット用記録液。

3 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明はインクジェット記録に適した顔料を用 いた記録液に関する。

〔従来の技術〕

インクジェット記録方式は騒音が少ないこと、 ランニングコストが安いこと、カラー化が容易で あること等の特徴があり、近年急速に普及しつつ ある。インクジェット記録に用いる記録液の着色 剤としては、通常、酸性染料、直接性染料等の水 溶性染料が用いられているが、耐光性、耐水性等 堅牢性の面で十分とはいえず、改良が検討されて いる。

水溶性染料の耐光性、耐水性を改良するため、 例えば特開昭64-62372、特開昭64-4 8873、特開昭64-16880、特開昭63 -289079等に記載されている如く、多くの 提案がなされているが未だ十分ではない。

一方、着色剤として顔料を用いる方法も古くか ら研究されており、例えば特開昭47-1210 4、特開昭56-147859、特開昭56-1 47863、特開昭56-147869、特開昭 56-157468、特開昭57-21466、 特開昭62-74973等多くの出願がなされて

着色剤として顔料を用いた場合、耐光性は染料 に比べて格段に向上する。しかしながら、耐水性 に関しては、記録液中に用いられる親水性有機溶 剤のため、染料に比べれば向上はするものの十分 なレベルとは言い難い。その一方で記録液として の保存安定性及び吐出安定性に劣るため実用化さ れるまでに至っていない。

[発明が解決しようとする課題]

本発明は記録した画像の耐光性、耐水性が高く、かつ記録液としての保存安定性及び吐出安定性にも優れたインクジェット用記録液の提供を目的とするものであり、この目的は親水性有機溶剤を添加せず、εーカブロラクタムと特定分散剤を組合せることによって達せられるとの新規な知見にもとずくものである。

[課題を解決するための手段]

本発明の要旨は、実質的に水、スチレンーマレイン酸共重合体、 ε ーカプロラクタム及び顔料よりなることを特徴とするインクジェット用記録液に存する。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明の記録液に分散剤として用いられるスチレンーマレイン酸共重合体はスチレンと無水マレイン酸とを通常の方法により共重合した後、加水分解してポリカルボン酸とし、アンモニア、水酸化ナトリウム等の塩基性物質で中和することにより得られる。

共重合体原料のスチレンと無水マレイン酸との

5、Pigment Blue-15が好ましい。 又、上記顔料の含有量としては、記録液全重量に 対して0.5~10wt%、好ましくは1~7wt%の 範囲が挙げられる。

本発明の記録液において、εーカプロラクタムを用いるが、その含有量としては、記録液全重量に対し1wt%より少くては効果が十分でなく、又、10wt%より多いと吐出安定性が劣るため、1~10wt%の範囲好ましくは3~7wt%の範囲が挙げられる。

更に本発明の記録液に 0.5~20重量%の界面 活性剤を添加することにより印字後の速乾性及び 印字品位を改良することができる。

[発明の効果]

本発明の記録液は、インクジェット記録用として用いられ、記録画像の耐光性、耐水性に優れている他、記録液としての保存安定性、吐出安定性も著しく、良好である。

〔実施例〕

本発明を以下の実施例により更に詳細に説明す

使用比率は1/1~3/1(モル比)が適当であり、共重合体の分子量は2,000~20,00 0が適当である。

尚この様な共重合体物質としては、ポリスター S2-1020(日本油脂(株)製)、ディスコートN-14(第一工業製薬(株)製)、SMA レジン(ARCO Chemical社製)等が 市販されており、これらを利用することもできる。

本発明の記録液において、これらの分散剤の含有量としては顔料の重量に対して10~100重量%の範囲、好ましくは30~70重量%の範囲が挙げられる。

これらの分散剤は単独で用いても、スチレンと 無水マレイン酸の比率の異なるもの、分子量の異なるもの等数種併用しても良い。

本発明の記録液に用いられる顔料としてはアゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系の有機顔料やカーボンブラックを用いることができるが、とりわけ、Pigment Yellow-74、-154、Pigment Red-122、-

るが、本発明はこれら実施例により何等限定され るものではない。

実施例1

記録液の組成	使用量(g)
εーカブロラクタム	5
ディスコート N-14 (商品名、第一工業製薬(株)製)	2
Pigment Red -122	4
水	残 量
	1 0 0

上記の各成分を容器により平均 0.5 m径のガラス ビーズ 1 3 0 m ℓ と共にサンドグラインダー(五 十嵐機械製造(株)製造)を用いて 2 0 時間粉砕 処理を行った。孔径 3 μのテフロンフィルターで 加圧濾過したのち、真空ポンプ及び超音波洗浄機 を用いて脱気処理し記録液を調製した。

得られた記録液を用いて、インクジェットプリンター(IO-735、シャープ株式会社製造)を用いて電子写真用紙(富士ゼロックス(株)製造)にインクジェット記録を行ない、下記(a). (b).

(c)及び(d)の方法に従って、諸評価を行った。

(a) 記録画像の耐光性

キセノンフェードメーター(スガ試験機(株)製造)を用いて印字物に100時間照射した後の変退色は小さかった。

(b) 記録画像の耐水性

印字物を水中に24時間浸漬した後のにじみ は認められなかった。

(c) 保存安定性

記録液をテフロン容器に密閉し、60℃で2ヶ月保存した後でもゲル化することなく、又、 沈降物も認められなかった。

(d) 吐出安定性

室温下48時間の連続吐出を行ったが終始安 定した高品質の記録が行えた。

比較例1

実施例1におけるεーカプロラクタムの代りに、 ポリエチレングリコール#200を用いて記録液 を調整し、実施例1と同様の評価を行った結果、 耐水性評価の時に画像のにじみが発生した他、室

いずれも良好であった。

比較例3

実施例 2 における ε ーカプロラクタムの代りに エチレングリコールを用いて記録液を調整し、実 施例 1 と同様の評価を行った結果、60℃、4日 で沈降物を生じ、又室温下の連続吐出において1 3 時間で吐出不能となった他、印字物の耐水性が 著しく劣った。

実施例3

	記	≹ 液	の組	成	使用量(g)
ε - カ	プロ	ラク	タム		7
S M A (商品名 C h e	、 A	R C		ł)	0. 8
	m e 7 4	n t	Υe	I 1 o w	2
水					残量
		合	計		1 0 0
					== 64.56:

上記組成物を用い、実施例1と同様にして記録液 を調整し、諸評価を行った結果、実施例1と同様、 いずれも良好であった。 温下の連続吐出においては 1 5 時間で吐出不能となった。

比較例 2

実施例1におけるディスコートN-14の代りに、オキシエチレン・オキシプロピレンプロックポリマー型分散剤であるプロノン204(商品名、日本油脂(株)製)を用いて記録液を調整し、実施例1と同様の評価を行った結果、60°7日で沈降物を生じ、室温下の連続吐出においては20時間で吐出不能となった。

実施例 2

記録液の組成	使用量(g)
εーカプロラクタム	4
ボリスター S2-1020 (商品名、日本油脂(株)製)	1
Pigment Blue -15	3
水	残 置
合 計	1 0 0

上記組成物を用い、実施例 I と同様にして記録液 を調整し、(a)、(b)、(c)、(d)の諸評価を行った結果、

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

03-079680

(43)Date of publication of application: 04.04.1991

(51)Int.CI.

CO9D 11/00 CO9D 11/02 CO9D 11/10

(21)Application number: 01-215796

(71)Applicant: MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing:

22,08,1989

(72)Inventor: TAKIMOTO HIROSHI

YONEYAMA TOMIO

(54) RECORDING LIQUID FOR INK JET RECORDING

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the title according liquid good in storage stability and excellent in the light and water resistance of printed images, comprising an aqueous medium, a styrene-maleic acid copolymer and a copper phthalocyanine pigment.

CONSTITUTION: The objective recording liquid comprising (A) an aqueous medium (e.g. containing 10-50wt.% of a water soluble organic solvent such as ethylene glycol, in addition to water), (B) a styrene-maleic acid copolymer (pref. a copolymer of styrene and maleic anhydride at a molar ratio (1:1)-(3:1), 2000-200000 in molecular weight), and (C) pref. 1-5wt.% of a copper phthalocyanine pigment.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公 開 特 許 公 報(A)

平3-79680

❸公開 平成3年(1991)4月4日

®Int. Cl. 5 C 09 D

11/00 11/10 識別記号 ΡŤĽ

庁内整理番号 7038-4 J 7038-4 J 7038 - 4 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

図発明の名称

インクジエツト用記録液

願 平1-215796 ②特

願 平1(1989)8月22日 220出

滝 本 @発 明 者

浩

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社 総合研究所内

個発 明 老 米 Ш 雄 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社

総合研究所内

三菱化成株式会社 ⑪出 願 人

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

個代 理 人 弁理士 長谷川 外1名

明

1. 発明の名称

インクジェット用記録液

2. 特許請求の範囲

水性媒体、スチレンーマレイン酸共重合体及び銅フ タロシアニン顔料を含有することを特徴とするイ ンクジェット用記録液

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はインクジェット記録に適した顔料を用 いた記録液に関する。

(従来の技術)

インクジェット記録方式は騒音が少ないこと、 ランニングコストが安いこと、カラー化が容易で あること等の特徴があり、近年急速に普及しつつ ある。インクジェット記録に用いる記録液の着色 剤としては、通常、酸性染料、直接性染料等の水 溶性染料が用いられているが、耐光性、耐水性等 堅牢性の面で十分とはいえず、改良が検討されて いる。

水溶性染料の耐光性、耐水性を改良するため、 例えば特開昭64-62372、特開昭64-48873、特開昭 64-16880、特開昭63-289079等に記載されている如 く、多くの提案がなされているが未だ十分ではな

一方、着色剤として顔料を用いる方法も古くか ら研究されており、例えば特開昭47-12104、特開 昭56-147859、特開昭56-147863、特開昭56-147869、特開昭56-157468、特開昭57-21466、特開 昭62-74973等多くの出願がなされている。

着色剤として顔料を用いた場合、耐光性、耐水 性は、染料に比べて格段に向上するものの記録液 としての保存安定性が劣るため実用化されるまで に至っていない。

[発明が解決しようとする課題]

本発明は記録した画像の耐光性、耐水性が高 く、かつ記録液としての保存安定性にも優れたイ ンクジェット用記録液の提供を目的とするもので あり、この目的は特定構造の顔料と特定分散剤を

組合せることによって達せられるとの新規な知見 にもとずくものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明の要旨は、水性媒体、スチレンーマレイン 酸共重合体及び銅フタロシアニン顔料を含有する ことよりなるインクジェット用記録液に存する。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明の記録液において、上記顔料の含有量としては、記録液全重量に対して0.5~8wt%の範囲、好ましくは1~5wt%の範囲が挙げられる。

本発明の記録液に用いられる水性媒体としては、水の他水溶性有機溶剤としてエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、ジエチレングリコール(#200)、ポリエチレングリコール(#200)、ポリエチレングリコール(#400)、グリセリン、N-メチルーピロリドン、N-エチルーピロリドン、N-エチルーピロリドン、エチレングリコールモノアリルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコー

る。

これらの分散剤は、単独で用いても併用しても 良い。更に本発明の記録液に0.5~20重量%の界面活 性剤を添加することにより印字後の速乾性及び印 字品位を改良することができる。

〔発明の効果〕

本発明の記録液は、インクジェット記録用として用いられ、記録画像の耐光性、耐水性に優れている他記録液としての保存安定性も著しく良好である。

(実施例)

本発明を以下の実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により何等限定されるものではない。

実施例 1

記録液の組成	使用量(g)
ポリエチレングリコール(#200)	15
ディスコート N-14	1.3
(第一工業製薬(料製)	

ルモノメチルエーテル等を含有しているのが好ま しく、水溶性有機溶剤の含有量としては、記録液 全重量に対し、10~50重量%の範囲が挙げられる。

本発明の記録液に分散剤として用いられるスチレンーマレイン酸共重合体はスチレンと無水マレイン酸とを通常の方法により共重合した後加水分解してポリカルボン酸とし、アンモニア、水酸化ナトリウム等の塩基性物質で中和することにより得られる。

共重合体原料のスチレンと無水マレイン酸との 使用比率は1/1~3/1(モル比)が適当であり、共重合 体の分子量は2,000~20,000が適当である。

尚この様な共重合体物質としては、ポリスター S2-1020(日本油脂(㈱製)、ディスコート N-14(第一 工業製薬(㈱製)、SMAレジン(ARCO Chemical社製) 等が市販されており、これらを適宜利用するごと もできる。

本発明の記録液において、これらの分散剤の含有量としては顔料の重量に対して30~100重量%の 範囲、好ましくは30~60重量%の範囲が挙げられ

銅フタロシアニン	4
水	残量
合計	100

上記の各成分を容器にとり平均0.5mm径のガラスピーズ130meと共にサンドグラインダー(五十嵐機械製造)検製造)を用いて20時間粉砕処理を行った。孔径3μのテフロンフィルターで加圧沪過したのち、真空ポンプ及び超音波洗浄機を用いて脱気処理し記録液を調製した。

得られた記録液を用いて、インクジェットプリンター(IO-735、シャープ株式会社製造)を用いて電子写真用紙(富士ゼロックス(㈱製造)にインクジェット記録を行ない、下記(a),(b)及び(c)の方法に従って、諸評価を行った。

(a) 記録画像の耐光性

キセノンフェードメーター(スガ試験機(㈱製造) を用いて印字物を100時間照射した後の変退色は 小さかった。

(b) 保存安定性

記録液をテフロン容器に密閉し、60°Cで2ヶ月 保存した後でもゲル化することなく、又、沈降 物も認められなかった。

(c) 吐出安定性

室温下48時間の連続吐出を行ったが終始安定 した高品質の記録が行えた。

比較例 1

実施例1におけるディスコートN-14の代りにナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物系分散剤であるディスコール30(第一工業製薬(㈱製)を用いて記録液を調整し、実施例1と同様の評価を行った結果、60℃3日で沈降物が生じ、室温下連続吐出においては15時間で吐出不能となった。

比較例 2

実施例1におけるディスコートN-14の代りにオキシエチレン・オキシブロビレンブロックボリマー型分散剤であるプロノン204(日本油脂(株製)を用いて記録液を調整し、実施例1と同様の評価を行った結

時間で吐出不能となった。 実施例 3

記録液の組成	使用量(g)
グリセリン	20
SMA-2000	0.8
(ARCO Chemical社製)	
銅フタロシアニン	2
水	残量
	100

上記組成物を用い、実施例1と同様にして記録液を調整し、諸評価を行った結果、実施例1と同様いずれも良好であった。

出願人 三菱化成株式会社 代理人 弁理士 長谷川 ー (ほか1名) 果、60℃7日で沈降物を生じ、室温下連続吐出においては20時間で吐出不能となった。

実施例 2

記録液の組成	使用量(g)
ジエチレングリコール	20
ポリスター S2-1020	1
(日本油脂(㈱製)	
銅フタロシアニン	3
水	残量
合計	100

上記組成物を用い、実施例1と同様にして記録液を調整し、(a),(b),(c)の諸評価を行った結果いずれも 良好であった。

比較例 3

実施例2におけるポリスターS2-1020の代りにポリスチレンスルホン酸ソーダ系分散剤であるポリナス PS-1(東洋曹達工業(梯製)を用いて記録液を調整し、実施例1と同様の評価を行った結果、60℃4日で沈降物を生じ、又室温下連続吐出においては13

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

64-031881

(43)Date of publication of application: 02.02.1989

(51)Int.CI.

CO9D 11/16

(21)Application number: 62-187457

(71)Applicant: PENTEL KK

(22)Date of filing:

27.07.1987

(72)Inventor: SANO HIROMI

TAKAHASHI HIROSHI

(54) WATER-COLOR BLACK PIGMENT INK

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled ink, consisting of carbon black, a dispersing agent, water, morpholine, etc., and alkaline carbonate, etc., having a specific alkaline pH and excellent stability with time without causing aggregation of pigments and suitable as writing utensils, such as a ball point pen.

CONSTITUTION: The aimed ink, consisting of at least (A) preferably 3W20wt.% carbon black-at pH≤5:0, (B) preferably 0.5W20wt.% dispersing agent (e.g. gelatin), (C) water, (D) preferably 0.01W5wt.% morpholine and/or a derivative thereof (e.g. N-methylmorpholine) and (E) preferably 1W25wt.% alkaline carbonate and/or alkaline hydrogencarbonate and having pH8.0W9.5.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

19日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭64-31881

(1) Int, Cl. 4 C 09 D 11/16 識別記号 PUC 庁内整理番号 8416-4J

❸公開 昭和64年(1989)2月2日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

国発明の名称

水性黒色顔料インキ

②特 願 昭62-187457

塑出 願 昭62(1987)7月27日

⑫発 明 者 佐 野

健 美

埼玉県草加市吉町4-1-8 ぺんてる株式会社草加工場

内

⑫発 明 者 髙 橋

博

茨城県新治郡玉里村上玉里27-1 べんてる株式会社茨城

工場内

⑪出 願 人 ぺんてる株式会社

東京都中央区日本橋小網町7番2号

明 細 当

1. 発明の名称

水性風色顔料インキ

2. 特許請求の範囲

PH5. O以下のカーボンブラックと、分散 剤と、水と、モルホリン及び/又はモルホリン 誘導体と 炭酸 アルカリ塩及び/又は炭酸水素 アルカリ塩とから少なくともなり、 P Hが8. 〇~9.5 であることを特徴とする水性 風色 飯料インキ・

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、長期間放置しておいても顔料の凝集が発生しない経時安定性に優れた水性黒色顔料インキに関し、更に詳細には、筆記具、特にボールペンタイプの筆記具に使用して、長期保存後も良好な筆記が可能な水性黒色顔料インキに関するものである。

(従来の技術)

従来、インキ、特に筆記具用のインキの着色 剤には、耐水性、耐光性等堅牢性の優れた難跡 を得るために顔料が用いられており、思色イン キ用としては主にカーボンブラックが用いられ ているが、筆記具用、特にポールペンタイプの **雑記具用インキとして用いた場合、カーボンブ** ラックの研磨作用により、雑記時ポールペンチ ップのボール受け座が研磨されポールがボール ペンチップ内方へ埋没してしまう、所謂「ボー ル沈み」現象が発生し易く、長い筆記距離を得 られ難かった。そこで、本願出願人は先にカー ポンプラック粒子表面の酸性基及び/又は酸性 物質による被覆層の多いカーポンプラックを用 い、カーボンプラック粒子を直接ボール受け座 に接触させないようにして「ボール沈み」を防 止したインキを提案した。 (特願昭61-28 3875号)

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、上記インキは、長期間保存し

た際PHの低下が発生することがあり、この時カーボンブラックの分散が不安定となり、カーボンブラック粒子の凝集が発生した場合、特にボールペンタイプの筆記具用インキとした時に、インキ吐出に悪影響を及ぼし、カスレが生じ易くなる可能性を否めなかった。

(問題点を解決するための手段)

分散剤は、上記カーボンブラックを水中に分散するために用いるものであり、通常用いいるれる、アニオン系界面活性剤や高分子分散剤は好適いることができるが、特に高分子分散剤は好適に用いられ具体的にはゼラチン、アルブミントラゼイン等のタンパク質、アラビアゴム、トラガントゴム等の水溶性天然ゴム類、サポニン等のグルコシド類、メチルセルロース、カルボキ

以下本発明を詳細に説明する.

以上の測定法により p H が 5 . 0 以下である市販のカーボンブラックの具体例の一部を記収すれば、# 2 4 0 0 B , # 2 3 5 0 , # 2 2 0 0 B , # 1 0 0 0 , M A 7 . M A 8 , M A 1 1 (以上、三菱化成工業(概数) カラーブラック F W 2 0 0 , 同 F W 2 , 同 F W 1 . 同 F W 1 8 , 同 S - 1 7 0 , 同 S - 1 6 0 , スペシャルブラック 6 , 同 5 , 同 4 , 同 4 A , 同

本発明の骨子である。モルホリン及び/又は モルホリン誘導体と炭酸アルカリ塩及び/又は 炭酸水素アルカリ塩とは、併用することによっ てインキの軽年的なpHの低下を防止するため に用いるものであり、モルホリン及び/又はモ ルホリン誘導体としてはN-メチル・モルホリ

インキのpHは8.0~9.5であることが 必要であり、これはインキのpHが8.0未物 では顔科の凝集が発生し易く、9.5を超える と顔料の分散が不安定となるためであるが、類 造時のpH飼整は上記モルホリン及び/又はモ ルホリン誘導体と炭酸アルカリ塩及び/又は炭 酸水素アルカリ塩とを併用して用いるほか通常 のアルカリ剤を用いても良い。

以上の他、必要に応じて、浸透剤として水溶

p H 5. 0以下のカーボンブラックを使用し たインキの経年後の凝集の原因は、カーボンブ ラックのPHを5.0以下となす工程に用いら れる窒素系酸化物や過酸化水素等の酸化剤であ り、カーボンブラック粒子の細孔内に製造時吸 若していた酸化剤が、経年後細孔内より粒子表 面に出てくると、その酸化剤の強い酸性により 分散剤が不溶化したり、又、分散剤のカーポン ブラックへの吸着に悪影響を及ぼしたりするこ とにより凝集が発生すると考えられるが、本発 明に係る水性黒色顔料インキは、モルホリン及 び/又はモルホリン誘導体と炭酸アルカリ塩及 び/又は炭酸水素アルカリ塩とを併用すること によりpH級衡作用を生じインキのpH変化を 少なくするために、前記酸化剤の酸性を中和し、 このため、凝集が発生せず長期保存後も良好な 筆記が可能となると推察される。

(実施例)

以下、本発明を実施例により詳述する。 実施例、比較例のインキは、表1の比率で各 性界面活性剤や、ペン先乾燥防止剤として尿素、 チオ尿素、エチレン尿素及びこれらの誘導体や、 グリコール類、グリコールエーテル類、グリセ リン等の水溶性有機溶剤や、防カビ剤、防舒剤、 消泡剤等の各種添加剤を適宜週択して使用する こともできる。

本発明に係る水性風色顔料インキの製造方法は、上記成分を従来公知のサンドミル、ボールミル、ロールミル、フロージェットミキサー、アトライター、インペラーミル、コロイドミル、ニーダー等の分散機により容易に得られるが、分散効果を高めるために通常の撹拌器を有する撹拌器による撹拌・混合のプレミキシング工程や粗大粒子を除去するための濾過、遠心分離の工程は好ましく用いられる。

(作用)

本発明にかかる水性黒色顔料インキが、何故 長期間保存時凝集を発生せず、従って長期間保 存後も良好な雑記が可能であるのかについては 以下の様に推察される。

成分を撹秤器にて3時間撹拌・混合した後サンドミルにて5時間分散し、更に、粗大粒子を選 心分離機により除去することにより得た。

尚、表1中の数値は重量部を示す。

表 1

インキ	実	施	例	١	t i	k f	Ħ
成分	1	2	3	1	2	3	4
スペシャル *1 ブラック6	7.0	5.0		5.0	5.0	7.0	7.0
£7-91000 #2	İ		15.0				
モルオリン	0.4		0.4			0.4	0.4
N~メチルモルネリン		0.04		0.04			
装備ナトリウム			5.0				
袋蓋水質カリウム		14.0			14.0		
説像水煮ナトリウム	19.6					19.6	19.6
ジョンクリルー61J≠3	10.0					10.0	10.0
ジョンクリルー62 *4		10.0		10.0	10.0		
t5y1GBN ∗5			10.0				
エチレングリコール	10.0		15.0			10.0	10.0
グリセリン	10.0	20.0		20.0	20.0	10.0	10.0
NH.OH	0.3						

特開昭64-31881(4)

NaOH			,	0.	3					0		3		0	•	3					0	. (ŝ
トリエタノールアミン							0	•	2											-			
水	4 2	. 7	5	0.	7	5	4		5	64	•	7	5	0	•	7	4	3 .	. 0	4	2	٠.	1
インキのPH	8	. 6	!	9.	3		8	•	7	9		2	ľ	8	•	4	•	7	. 4	1	0	. :	ā

注:

*1スペシャルブラック6:

カーポンプラック、 p H 2.7、デグサ社製

* 2 モナーク1000:

カーボンブラック、 p H 2.8、キャボット社

類

* 3 ジョンクリルー61J:

スチレン-アクリル酸共重合物の塩の30.

5%水溶液、ジョンソン構製

* 4 ジョンクリルー62:

スチレンーアクリル酸共重合物の塩の34.

- 0%水溶液、ジョンソン機製
- * 5 セラックGBN:

セラック樹脂、紋阜セラック製造所製(効果)

行い、筆記できるかどうか確認した。

尚、上記録記試験においてカスレが生じた試験用サンプルのインキは、いずれも顔料の凝集が認められた。

以上詳細に説明したように、本発明の水性県 色飯料インキは、筆記距離が長く、長期保存に おいてカーボンブラックの凝集が発生せず、即 ち、製品として長期間の放置後も良好な筆跡が 得られるものである。

特許出願人 ぺんてる株式会社

前記、実施例、比較例で得たインキを、〇. 5 ¢ m 超硬ポールを有するステンレス製ポール ペンチップを備えた中綿式ポールペン型 雑記具 に1.5 g 充填し、試験用サンプルとし、試験 を行った。

結果を表2に示す。

表 2

	強制試験 *1
実施例 1	4 ケ月以上筆記可
実施例2	5 ケ月以上箪記可
実施例3	5 ケ月以上築記可
比較例1	2 ケ月でカスレ
比較例2	2 ケ月でカスレ
比較例3	2 ケ月でカスレ
比較例4	2 ケ月でカスレ

注)

*1強制試験:試験用サンプルを50℃の恒温 槽にペン先を下向けにして放置し、所定日数毎 に取り出し室温まで放冷した後、手番き銋記を

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

64-006074

(43)Date of publication of application: 10.01.1989

(51)Int.CI.

CO9D 11/18 CO9D 11/18

(21)Application number: 62-161967

(71)Applicant: PENTEL KK

(22)Date of filing:

29.06.1987

(72)Inventor: SANO HIROMI

(54) WATER-COLOR BLACK PIGMENT INK

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled ink, consisting of specific carbon black, a dispersing agent, water and buffer solution, having a specific pH value and capable of good writing even after preservation for a long period in using for ball point pen-type writing utensils.

CONSTITUTION: The aimed ink obtained by blending (A) carbon black at pH.≤5.0 with (B) a dispersing agent (e.g. polyethylene glycol), (C) a buffer solution at pH 8.0W9.5 in (D) water in a specific proportion. Furthermore, the blending ratios of the respective components are preferably 3W20wt.% component (A), 0.5W20.0wt.% component (B) and 5W25wt.% component (C).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

19 日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑤ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭64 − 6074

⑤Int Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

❸公開 昭和64年(1989)1月10日

C 09 D 11/18

101 PUC

8416-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

ᡚ発明の名称 水性黒色顔料インキ

②特 願 昭62-161967

②出 願 昭62(1987)6月29日

 博 美

埼玉県草加市吉町4-1-8 べんてる株式会社草加工場

四

⑪出 願 人 べんてる株式会社

東京都中央区日本橋小網町7番2号

明 細 4

- 1. 発明の名称
 - 水性黒色顔料インキ
- 2. 特許請求の範囲:

pH 5.0以下のカーボンブラックと、分散剤と、水と、pH 8.0~9.5の緩衝液とから少なくともなり、インキのpH が8.0~9.5であることを特徴とする水性黒色顔料インキ。

- 3. 発明の詳細な説明
 - (産業上の利用分野)

(従来の技術)

従来、インキ、特に筆記具用のインキの着色

剤には、耐水性、耐光性等堅牢性の優れた事跡 を得るために顧料が用いられており、黒色イン キ用としては主にカーポンプラックが用いられ ているが、雑記具としては特にポールペンタイ プの筆記具に適用する場合、カーポンプラック の研修作用により、筆記時ポールペンチップの ポール受座が研摩されポールがポールペンチッ プ内方へ埋没してしまう。所謂「ポール沈み」 現象が発生し易く、長い筆記距離を得られ難か った。そこで、本願出願人は先にカーポンプラ ック粒子表面の酸性基及び/又は酸性物質によ る被覆層の多いカーポンプラックを用い、カー ポンプラック粒子を直接ボール受座に接触させ ないようにして「ボール沈み」を防止したイン キを提案した。(特願昭 6 1 - 2 8 3 8 7 5 号) (発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、上記インキは、長期間保存した場合インキpH の低下が発生する場合があり、この場合カーボンブラックの分散が不安定とな

り、カーボンブラック粒子の競集が発生した場合、特にボールペンタイプの筆記具用インキとした場合、インキ吐出に悪影響を及ぼし、カスレが生じ易くなる可能性を否めなかった。 (問題点を解決するための手段)

以下本発明を詳細に説明する。

替色剤であるカーボンブラックは「ボール沈 み」現象を発生させないため、その表面に酸性

同 1 4 0 0 、 同 1 4 0 V (以上 、 デグサ社製)

モナーク 1 3 0 0 、 同 1 0 0 0 、 モーガル ル 1 リーガル 4 0 0 R 、 バルカンス C ー 7 2 R を発し、 は 1 リーガル 4 0 0 R を 2 が で な で な で か た な か の も の に 限 定 な 化 水 発 切 の カー な る か の に 限 を 化 水 か り で な (、 各 種 酸 化 オ ン ・ 経 酸 化 水 素 が の な で か け 、 で の 使 用 量は イ ン キ 全 量に 対 して 3 ~ 2 0 重量 チ が 好 ま しい。

分散別は、上配カーボンブラックを水中に分散するために用いるものであり、通常用い剤を用る、アニオン系界面活性剤や高分子分散剤は好用いることができるが、特に高分子分散剤は好変に用いられ、具体的には、ゼラチン、アカビブム、カゼイン等のタンパク質、アラビスはポートラガントゴム等の水溶性天然ゴム類、サポーン等のグルコンド類、メチルセルロース、カル

pH が 8.0~9.5の機 衝液はインキの pH 低下を防止するために用いるものであり、一般に短られている、ホウ酸一塩化カリウムー水酸化ナトリウム系、グリシン一塩化ナトリウムー水酸化ナトリウム系、リン酸二水素カリウムーリ

特開昭64-6074(3)

ン酸水素ニナトリウム系、、炭酸ナトリウム一炭酸水素ナトリウム系の緩衝液を用いることができ、その使用量はインキ重量に対して5~25 重量をが好ましい。

インキのpH は 8.0~9.5 であることが必要であり、これはインキのpH が 8.0 未満では 節料の軽集が発生し易く、9.5 を超えると顔料の分散が不安定となるためであるが、製造時のpH 調整は上配緩衝剤の他通常のアルカリ剤を用いても良い。

以上の他,必要に応じて、浸透剤として水溶性界面活性剤や、ペン先乾燥防止剤として尿素、チオ尿素、エチレン尿素及びこれらの誘導体や,

(実施例)

以下,本考案を実施例により詳述する。
- 実施例、比較例のインキは,表1の比率で各成分を攪拌機にて3時間攪拌・混合した後サン

グリコール類, グリコールエーテル類グリセリン等の水溶性有機溶剤や, 防カビ剤, 防錆剤, 消泡剤等の各種添加剤を適宜選択して使用することもできる。

本発明に係る水性黒色顔料インキの製造方にル 、上記成分を従来。 プロンェットミキルル ライタ・インペラーミルル コロイ することに カー がの分散 機により分散 効果を高っているがの かられるが、分散 数果を高っているに 通常の提择羽を有する提择機による 優拌 とことに 通常の は は ひとましく ないの ち 過、 違い の で の の の で と に の ら で と で が の の の た で と で に の た で な で れ る 。

(作用)

本発明に係る水性黒色観料インキが、何故長期間保存時模集を発生せず、従って長期保存後も良好な筆記が可能であるのかについては以下の様に推察される。

ドミルにて5時間分散し、更に、粗大粒子を適心分離機により除去することにより得た。尚、表1中の数値は重量部を示す。

夜 1

12#	実	施	例		比。	校 例	
成分	1	2	5	1	2	3	4
スペシャル *1 ブラック6	7. 0	5.0		7. 0	7. 0	7.0	7.0
E+-7 1000			1 5.0				
提衡液№1	20.0		200			10.0	20.0
* No. 2*4		1 5.0					
/ Na 3				100			
r Hs. 4					100		
ジョンクリル *7 -61 J	1 0.0						
ションクリル *6 -62		100		100	100	1 0.0	1 0.0
セラック GBN **9			1 3.0			·	

エチレングリコール	1 0. 0		1 5.0	10.0	10.0	100	1 0.0
グリセリン	100	20.0		10.0	100	100	100
ин, он	0.3						
NaOH		0.3		0.3	0.3		0.6
トリエタノールアミン			0.3				
水	4 2.7	49.7	3 6.7	5 2.7	5 2.7	5 3.0	4 2.4
インキの p H	8. 6	9.4	8.7	9.8	8.1	7. 5	105

注) * 1 スペシャルブラック 6 : カーボンブラック。 pH 2.7.

デクサ社製

* 2 Et-01000: カーボンラック, pH 2.8,

キャポット社製

* 3 极衡被加1: 0.2 M H BO j 水溶液と

Q 2 M KC 4 水 密 液 の 1 : 1

(重量比)混合溶液50 ml

と, 0.2 規定 NaOH 水溶液

- ク製造所製

(効果)

前記、実施例、比較例で得たインキを、0.5 を 超硬ボールを有するステンレス製ポールペンチップを備えた中様式ボールペン型筆記具に1.5 9 充壌し、試験用サンブルとし、試験を行なった。 結果を表2に示す。

表 2

		強制試験(1)**		強制試験(2)**2	
実施例	1	20日以上	筆配可	4ヶ月以上	筆記可
	2	30日以上		5 ケ月以上	
	3	30日以上		5ヶ月以上	,
比较例	1	10日で	カスレ	2ヶ月で	カスレ
	2	1187	,	2ヶ月で	•
	3	6日で	,	1ヶ月で	•
	4	7日で		1ヶ月で	,

注)*1強制試験(I): 試験用サンブルを 7 0 cの恒温 室にペン先を下向けにして飲匠 1 6.3 ml と、水 1 3 3.7 ml と

の混合容液, pH 8.8

* 4 级衡液 to 2 : 0. 2 M Na 2 CO 1 水溶液 25ml

と O. 2 M NaHCO a 水溶液

7 5 ml との混合溶液。pH9.5

* 5. 級衝液 m 3 : 0. 2 M Na 2 CO , 水溶液,

pH 1 1 5

* 6 緩衝液 m. 4 : B. 2 M フタル酸カリウム水

NaOH 水溶液 2 3.85 ml と。

水126.15mlとの混合容

液, pH 5.0

* 7 ションクリル: スチレン・アクリル酸共産 - 61 J

合物の塩の30、5%水溶液,

ジョンソン螃製

*8 ジョンクリル : ステレンーアクリル酸共血-62

合物の塩の 3 4, 0 多水溶液,

ジョンソン豑製

* 9 セラッタGBN : セラック樹脂。 岐阜セラッ

し、所定日数毎に取り出し室温 塩放冷した後、手書き筆記を行 ない、筆記できるかどうか確認 した。

*2強制試験(2): 試験用サンプルを50℃の恒温 室に放置した以外は強制試験(1) と同様になした。

尚、上記試験結果においてカスレが生じた試験用サンプルのインキは、いずれも顔料の凝集が認められた。

以上詳細に説明したように、本発明の水性黒色照料インキは、長期保存においてカーボンブラックの凝集が発生せず、即ち、製品として長期間の放置後も良好な新跡が作られるものである。

待許出願人 べんてる株式会社

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2004-277448

(43) Date of publication of application: 07.10.2004

(51)Int.CI.

CO9D 11/00 B41J 2/01

B41M 5/00

(21)Application number: 2003-066756

(71)Applicant: SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing:

12.03.2003

(72)Inventor: OTA HITOSHI

(54) AQUEOUS INK

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an aqueous ink hardly causing ink bleeding or uneven density and exhibiting excellent fixing properties without discrimination on a plain paper, a reclaimed paper or a glossy medium and, particularly, excellent in gloss properties on the glossy medium. SOLUTION: The aqueous ink comprises at least a coloring component, a resin fine particle, a

humectant, a penetrating agent and water, where the coloring component comprises a dispersion comprising a pigment which is made water-dispersible by enveloping it in a dispersing polymer insoluble in water for itself and the component constituting the resin fine particle contains at least a natural resin and/or a natural resin derivative.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

Water color ink which is the dispersing element which becomes water from an insoluble thing if this distributed polymer is independent and by which this coloring component includes a pigment by the distributed polymer, distribution of in water is enabled in the water color ink which comes to contain a coloring component, a resin particle, a moisturizer, a penetrating agent, and water at least, and natural resin and/or a natural resin derivative are contained at least in the component which constitutes this resin particle.

[Claim 2]

Water color ink according to claim 1 as which said natural resin and/or a natural resin derivative are chosen from rosin resin, terpene resin, shellac resin, and these derivatives and which comes to contain a kind at least.

[Claim 3]

Claim 1 which distributes and comes to contain said resin particle, or water color ink given in 2.

[Claim 4]

Said dispersing element The C.I. pigment black 1, the C.I. pigment black 7, the C.I. pigment yellow 74, the C.I. pigment yellow 110, the C.I. pigment yellow 128, the C.I. pigment yellow 180, the C.I. pigment red 122, C. I. pigment red 202, C.I. pigment red 209, C.I. pigment violet 19, C.I. pigment blue 15, C.I. pigment blue 15:1, C.I. pigment blue 15:2, and C.I. pigment blue 15: Water color ink according to claim 1 which comes to contain at least one sort chosen from 3, the C.I. pigment blue 15:4, the C.I. pigment blue 15:6, and the C.I. pigment blue 16.

[Claim 5]

Water color ink according to claim 1 said whose penetrating agent is one or more sorts chosen from an acetylene glycol system surface active agent, an acetylene alcohol system surface active agent, a silicon system surface active agent, alkylene glycol monoalkyl ether, 1, 2-alkylene glycol, and monohydric alcohol.

[Claim 6]

Water color ink according to claim 5 which said alkylene glycol monoalkyl ether is ten or less-unit alkylene glycol repeatedly, and is alkyl ether of the brown coal prime factors 4-10.

[Claim 7]

Claim 5 said whose alkylene glycol monoalkyl ether is one or more sorts chosen from JI (Tori) ethylene glycol monobutyl ether and the (**) propylene glycol monobutyl ether, or water color ink given in 6. [Claim 8]

Water color ink according to claim 5 said 1 and whose 2-alkylene glycol are one or more sorts chosen from 1, 2-hexandiol, 1, and 2-pentanediol.

[Claim 9]

Water color ink according to claim 5 said whose monohydric alcohol is one or more sorts chosen from 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-methyl-1-propanol, 2-methyl-2-propanol, 1-pentanol, 2-pentanol, and 3-pentanol.

[Claim 10]

Water color ink according to claim 1 to which said penetrating agent comes to contain one or more sorts chosen from the acetylene glycol system surface active agent, the acetylene alcohol system surface active agent, and the silicon system surface active agent at least, and one or more sorts chosen from JI (Tori) ethylene-glycol-monobutyl-ether, (**) propylene glycol monobutyl ether, 1, and 2-alkylene glycol and monohydric alcohol.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to water color ink excellent in the printing quality on print media, such as gloss media usually used especially for a regular paper and ink jet printing, about the water color ink used for an ink jet method.

[0002]

[Description of the Prior Art]

As a property for which since recent years and the ink for ink jet printers are asked There is no nonconformity, such as spreading more greatly than the flow and the adhering ink globule of irregular ink, without being based on that robustness, such as the water resisting property of a printing image and lightfastness, is good and a print media kind (this being considered as "a blot" below), There being no nonconformity (letting this be "shade nonuniformity" below) of the nonuniformity of irregular printing concentration occurring without being based on a print media kind, the thing by the print media kind printing image concentration is [the thing etc. / **] highly excellent in printing quality are mentioned. [0003]

To robustness reservation of a printing image, using the pigment which is excellent in robustness instead of a color as a coloring component one of the approach of the is examined among such objects. Although it is required to distribute a pigment in the state of a particle underwater since a pigment does not have the solubility to water unlike a color, it is dramatically difficult to be stabilized and to maintain this distributed condition. Therefore, the technique of it being stabilized underwater and making it distributing a pigment is proposed variously. The approach using a dispersibility surfactant as an example examined conventionally The approach using the microencapsulation coloring matter which (for example, the patent reference 1) and a water—insoluble nature solvent were made to distribute a pigment, and emulsified this underwater with the dispersibility surfactant How to cover (for example, the patent reference 2) and a pigment with a phase inversion emulsification reaction or the **** method, and distribute Approach (for example, patent reference 6) ** which carries out distributed processing of (for example, the patent reference 3), the approach (for example, the patent reference 4, patent reference 5) using a shellac or the ethylene oxide addition product of that as a dispersant, and the pigment with a rosin emulsion is proposed.

Moreover, as an example examined conventionally, the water soluble polymer compound which has a carboxyl group as a hydrophilic group, and the approach (for example, the patent reference 7, patent reference 8) of specifically adding an alginic acid and a pectic acid are proposed to the object which obtains an image without a blot or shade nonuniformity. This ink is supposed that a blot is suppressed by gelled and condensing according to an operation of the water—soluble salts by which this water soluble polymer compound is contained in print media.

[0004]

[Patent reference 1]

JP,1-301760,A

[Patent reference 2]

JP,1-170672,A

[Patent reference 3]

JP,10-140065,A

[Patent reference 4]

JP,4-23667,B

[Patent reference 5]

JP.4-25314.B

[Patent reference 6]

JP,9-217032,A

[Patent reference 7]

JP.5-239390,A

[Patent reference 8]

JP,2001-115069,A

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

However, the technical problem described below occurred about the conventional example given above. When the dispersing element distributed by the conventional approach was used and the matter which has a hydrophilic part and non-dense water spaces, such as a permeability surfactant and glycol ether, existed in ink, desorption of the dispersants on the front face of a dispersing element (for example, water soluble resin, a dispersibility surfactant, etc.) becomes easy to take place, and the technical problem that the preservation stability of the water color ink was inferior occurred. Since usual water color ink reduces the blot to print media, the matter which has a hydrophilic part and non-dense water spaces, such as a permeability surfactant and glycol ether, is required. The permeability over print media especially a regular paper, recycled paper, etc. becomes inadequate in the ink which does not use these matter, and it is easy to become an image with much a blot and shade nonuniformity. In order to perform little printing of such nonconformity, the print media kind was restricted, and by the other print media species, the technical problem that it became easy to cause deterioration of printing image quality occurred.

[0006]

moreover, a penetrating agent (an acetylene glycol —) which is used for the conventional dispersing element by this invention Acetylene alcohol, a silicon system surface active agent, JI (Tori) ethylene glycol monobutyl ether, The (**) propylene glycol monobutyl ether, 1, 2—alkylene glycol, When monohydric alcohol was used, long—term preservation stability was not acquired and ink dried by evaporation of moisture, a solvent, etc., since the remelting nature of the desiccation ink was bad, it had the technical problem that it became easy to get it blocked with the nozzle of an ink jet head, the nib of a writing implement, etc.

[0007]

Moreover, when the conventional dispersing element was used, some dispersants from which it was desorbed, without contributing to distribution of a pigment etc. floated in the ink system, therefore the technical problem that viscosity will become high occurred. If viscosity becomes high, coloring agent additions, such as a pigment, will be restricted, and in a regular paper, recycled paper, etc., sufficient image quality (especially printing concentration) is not acquired.

[0008]

moreover — the conventional ink (the patent reference 7, patent reference 8) containing the water soluble polymer compound which has a carboxyl group as a hydrophilic group — printing intermediation — only by water—soluble salts in the living body, since gelation and the agglutination reaction of a water soluble polymer compound were not able to progress fully easily by the time ink permeates into a record medium, the technical problem that a blot occurred as a result occurred.

[0009]

Then, this invention solves such a technical problem, and the place made into the object does not have distinction of print media kinds, such as a regular paper and recycled paper, and gloss media, and is located in the place which offers the water color ink a blot and shade nonuniformity excel [water color ink] in a printing image by high coloring few at fixable, color repeatability, and glossiness. [0010]

[Means for Solving the Problem]

In the water color ink to which the water color ink of this invention comes to contain a coloring component, a resin particle, a moisturizer, a penetrating agent, and water at least In the water color ink which comes to contain a coloring component, a resin particle, a moisturizer, a penetrating agent, and water at least This coloring component includes a pigment by the distributed polymer, and distribution in water is enabled, and if this distributed polymer is independent, it is the dispersing element which becomes water from an insoluble thing, and it is characterized by containing natural resin and/or a natural resin derivative in the component which constitutes this resin particle at least.

[0011]

Moreover, the water color ink of this invention is characterized by the thing for which said natural resin and/or a natural resin derivative are chosen from rosin resin, terpene resin, shellac resin, and these

derivatives and which come to contain a kind at least.

[0012]

Moreover, the water color ink of this invention Said dispersing element The C.I. pigment black 1, the C.I. pigment black 7, the C.I. pigment yellow 74, the C.I. pigment yellow 110, the C.I. pigment yellow 128, the C.I. pigment yellow 180, the C.I. pigment red 122, C. I. pigment red 202, C.I. pigment red 209, C.I. pigment violet 19, C.I. pigment blue 15, C.I. pigment blue 15:1, C.I. pigment blue 15:2, and C.I. pigment blue 15:1 is characterized by coming to contain at least one sort chosen from 3, the C.I. pigment blue 15:4, the C.I. pigment blue 15:6, and the C.I. pigment blue 16.

[0013]

Furthermore, the water color ink of this invention is characterized by said penetrating agent being one or more sorts chosen from an acetylene glycol system surface active agent, an acetylene alcohol system surface active agent, a silicon system surface active agent, alkylene glycol monoalkyl ether, 1, 2-alkylene glycol, and monohydric alcohol.

[0014]

[Embodiment of the Invention]

The water color ink by this invention is based on the result examined wholeheartedly in view of properties, like excel in the distributed stability of a coloring component (dispersing element), and a blot and shade nonuniformity are excellent in a printing image few with high coloring at fixable, color repeatability, and glossiness without distinction of print media kinds, such as a regular paper and recycled paper, and gloss media, being demanded.

[0015]

In the water color ink of this invention, although it comes to contain a coloring component, a resin particle, a moisturizer, a penetrating agent, and water at least, natural resin and/or a natural resin derivative are contained in the component from which the resin particle used for the water color ink of this invention constitutes it at least. By using such a resin particle, a clear image with little a blot and shade nonuniformity can be printed also in a regular paper and a playback in the paper. Furthermore, fixable [which were excellent on gloss media / the glossiness or fixable] are realizable. [0016]

The component of the water color ink of this invention is explained below.

[0017]

<Coloring component>

If a pigment is included by the distributed polymer, and distribution in water is enabled as a coloring component and this distributed polymer is independent, the dispersing element which becomes water from an insoluble thing is used for the water color ink of this invention. Below, the pigment contained in this dispersing element is explained at a detail.

[0018]

(Pigment)

Although organic or an inorganic pigment can be used suitably, if the pigment stated to especially the following is used as a pigment used for the water color ink of this invention, since an image with good color repeatability will be obtained ** [according to / a print media kind], it is desirable. As a black system, specifically Furnace black, lamp black, Carbon black (C. I. pigment black 7), such as acetylene black and channel black Aniline black (C. I. pigment black 1) as a yellow system or the C.I. pigment yellow 74,110,128,180 As a red system, the C.I. pigment red 122 (Quinacridone Magenta), 202, 209, and the C.I. pigment violet 19 as a blue system The C.I. pigment blue 15 (copper phthalocyanine blue R), 15:1, 15:2, 15:3 (copper phthalocyanine blue G), 15:4, 15:6 (copper phthalocyanine blue E), and 16 are mentioned.

[0019]

The addition of the pigment described above has 0.5-30% of the weight of the desirable range to the water-color-ink whole quantity. It is 1-12% of the weight of the range more preferably. Pigment concentration becomes the inclination for printing concentration to be too thin of stopping to attain the desired object about color repeatability, for structural viscosity to arise in the increment in viscosity and viscosity property of ink in more additions than 30 % of the weight, and for the regurgitation stability of the ink from an ink jet head to worsen, in less than 0.5% of the weight of an addition.

[0020]

Moreover, the particle size of a pigment has desirable 5 micrometers or less from a viewpoint of distributed stability, and 0.3 micrometers or less (300nm or less) are the range of 0.01–0.15 micrometers (10–150nm) still more preferably more preferably.

[0021]

The distributed approach can use the distributed approaches, such as an approach by ultrasonic distribution, the bead mill, the sand mill, a roll mill, etc.

[0022]

(Distributed polymer)

As a coloring component containing the pigment mentioned above, it comes to contain a dispersing element in the water color ink of this invention. The dispersing element includes the aforementioned pigment by the distributed polymer, enables distribution of it underwater, and if the distributed polymer is independent, it becomes water from an insoluble thing. The distributed polymer contained in the dispersing element used for below by the water color ink of this invention is described.

[0023]

If the distributed polymer in the water color ink of this invention is independent, it is insoluble in water, and although there will be especially no limit in the organic solvent (preferably hydrophilic organic solvents, such as an acetone and a methyl ethyl ketone) used by the manufacture approach of the dispersing element later stated in the example if it is a meltable polymer, it is desirable to have a hydrophobic part and a hydrophilic part as the polymer structure. And it is desirable that the hydrophobic part is one or more sorts chosen from the alkyl group, the cycloalkyl radical, or the ring at least. Moreover, as a hydrophilic part, it is desirable that they are a carboxyl group, a sulfonic group, hydroxyl, the amino group, amide groups, or those bases at least. By having above—mentioned structure, a distributed polymer sticks to the front face of a canal—pigment firmly in a hydrophobic part, and can include a pigment. Furthermore, since they can dissociate because a hydrophilic part coexists with basic compounds, such as a sodium hydroxide and ammonia, and it can get used to water, it can become the dispersing element distributed stably underwater.

[0024]

The monomer and oligomer which have the acryloyl radical which has a double bond as an example of the ingredient which constitutes such a distributed polymer, a methacryloyl radical, a vinyl group, or an allyl group can be used.

[0025]

As a monomer which constitutes the above-mentioned distributed polymer Specifically For example, styrene, alpha, and (2, 3 or 4)-alkyl styrene, alpha, and (2, 3 or 4)-alkoxy styrene, 3, 4-dimethyl styrene, alpha-phenyl styrene, a divinylbenzene, vinyl naphthalene, benzyl (meta) acrylate, Phenoxy ethyl (meta) acrylate, bisphenol A, or the di(meth)acrylate of the ethylene oxide addition product of F, Tetrahydrofurfuryl acrylate, butyl methacrylate, dimethylamino (meta) acrylate, Dimethylaminoethyl (meta) acrylate, dimethylaminopropyl acrylamide, N and N-dimethylamino ethyl acrylate, acryloyl morpholine, N,N-dimethylacrylamide, N-isopropyl acrylamide, N and N-diethyl acrylamide, methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, Propyl (meta) acrylate, ethylhexyl (meta) acrylate, In addition, alkyl (meta) acrylate, methoxy diethylene-glycol (meta) acrylate, The acrylate of the diethylene glycol of an ethoxy radical, a propoxy group, and a butoxy radical, or a polyethylene glycol (meta), Cyclohexyl (meta) acrylate, iso BONIRU (meta) acrylate, Hydroxyalkyl (meta) acrylate, other fluorine-containing ** chlorinated, silicon-containing (meta) acrylate, acrylamide (meta), a maleic-acid amide, an acrylic acid (meta), etc. can be used. moreover, the case (monochrome —) where the structure of cross linkage is introduced into [other than the above-mentioned 1 functional-group monomer] a distributed polymer JI, Tori, a tetrapod, Pori ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6hexanediol, Acrylate, such as 1 and 8-octanediol and 1, and 10-Deccan diol (meta), TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, a glycerol (JI) The compound which has acrylic radicals and methacrylic radicals, such as Tori (meta) acrylate, neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate, pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, and dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, can be used. [0026]

A polymerization initiator can use the general initiator used for radical polymerizations other than

potassium persulfate or ammonium persulfate, such as persulfuric acid hydrogen, azobisisobutyronitril, a benzoyl peroxide, peroxidation dibutyl, a peracetic acid, cumene hydroperoxide, t-butyl hydroxy peroxide, and PARAMEN tongue hydroxy peroxide.

[0027]

The distributed polymer used by the water color ink of this invention can also be prepared by the emulsion polymerization, and a chain transfer agent can also be used for it in that case. For example, n-dodecyl mercaptan, n octyl mercaptan, the dimethyl xantho gene disulfide that is xantho genes, diisobutyl xantho gene disulfide or a dipentene, an indene, 1, 4-cyclohexadiene, dihydrofuran, a xanthene, etc. are mentioned besides t-dodecyl mercaptan. [0028]

Furthermore, the water color ink of this invention can be suitably used, even if the above-mentioned distributed polymer is the copolymer of the dispersant and copolymeric monomer which have a polymerization nature machine at least. Here, the dispersant which has a polymerization nature machine has a hydrophobic part, a hydrophilic part, and a polymerization nature part at least, and a polymerization nature part is an acryloyl radical, a methacryloyl radical, an allyl group, or a vinyl group, and becomes an acryloyl radical, a methacryloyl radical, an allyl group, or a vinyl group the same [a copolymeric part]. Since it is more desirable from a viewpoint of the stability of blinding or the regurgitation for particle size to have gathered comparatively as water color ink for ink jet printers, as for the dispersing element which included the pigment by the distributed polymer, it is desirable to be manufactured by the emulsion polymerization or the phase inversion emulsifying method. [0029]

After the dispersing element which included the above-mentioned pigment by the distributed polymer distributes this pigment with the dispersant which has a polymerization nature machine, that by which the emulsion polymerization was underwater carried out using this dispersant, the monomer which can be copolymerized, and the polymerization initiator can also use it suitably. [0030]

As stated above, it can consider as the suitable water color ink for ink jet printing excellent in preservation stability by using the dispersing element which included the pigment in the above—mentioned distributed polymer as a coloring component. Moreover, the above—mentioned dispersing element can be used suitable also for the ink for writing implements. As an approach of manufacturing such a dispersing element, the approach of a publication can be used for JP,2001–247810,A, for example. In a detail, it indicates in the example mentioned later.

[0031]

<Resin particle>

The water color ink of this invention comes to contain a resin particle. Natural resin and/or a natural resin derivative are contained in the component from which the resin particle constitutes it at least. Although it will not be limited as natural resin and/or a natural resin derivative especially if it goes into these criteria, the thing which is chosen from the rosin resin from a viewpoint, the terpene resin, the shellac resin, and these derivatives on fixable and the gloss disposition on control of the blot and shade nonuniformity in a regular paper and the playback paper and gloss media and which come to contain a kind at least is desirable.

[0032]

When they are described concretely, rosin resin shows that in which a kind of the resin acid extracted from the Pinaceae vegetation carried out the polymerization. The mixture which consists of components, such as an abietic acid, its analog, for example, a dihydroabietic acid, dehydroabietic acid, and an anhydrous abietic acid, as the resin acid is desirable.

[0033]

Moreover, terpene resin shows the thermoplastic oligomer obtained by carrying out the purification and the polymerization of the Orange oil obtained from the hide of citruses to the spirit of turpentine obtained from a pine tree. Spirit of turpentine uses an alpha pinene, beta-pinene, etc. as a principal component, and Orange oil has the desirable mixture which used the limonene etc. as the principal component.

[0034]

Moreover, shellac resin is the polymer of many resin acid mixture extracted from the secretion liquid of a rack KAIGARA insect, and its resin which the AREURICHIN acid, the JARARU acid, the RAKUSHIJARARU acid, etc. carried out the ester bond to the detail, and was made is desirable. [0035]

Although the resin particle used for the water color ink of this invention may consist of only the natural resin and/or the natural resin derivatives which were described above, it is the object which improves further to the water resisting property, fixable, and the glossiness of a printing image, and may contain a part of synthetic resin. Specifically, styrene, an acrylic acid (meta), acrylic ester (meta), ester, an amide, imide, etc. can be included by carrying out copolymerization to the natural resin and/or the natural resin derivative which were mentioned above, or carrying out graft polymerization.

[0036]

Among the resin particles containing these natural resin and/or a natural resin derivative, since hydrophilic functional groups, such as a carboxyl group, exist in the pitch child, a rosin resin system and a shellac resin system can be underwater dissolved or distributed stably because make it coexist with alkali components, such as a sodium hydroxide and ammonia, and they dissociate. Terpene resin can dissolve or distribute stably underwater the synthetic resin which has a hydrophilic functional group as mentioned above with the same gestalt as rosin resin and shellac resin by copolymerization or carrying out graft polymerization, although the functional group which shows a hydrophilic property does not exist in the molecular structure. Therefore, it can be made to exist in water color ink stably by making it contain in water color ink with the gestalt carried out in this way. In order to combine an effective addition and the properties (for example, viscosity, surface tension, etc.) as ink for ink jet printers in it to the fixable and gloss disposition top on control and gloss media of the blot and shade nonuniformity in a regular paper and the playback paper, it is desirable that the resin particle containing these natural resin and/or a natural resin derivative is included with a distributed gestalt.

The resin particle used for the water color ink of this invention can also use a commercial item as a thing of a configuration of having stated above. As a thing containing rosin resin, the derivative of that, and/or it specifically super ester E-720, super ester E-730-55, super ester E-650, super ester E-786-60, TAMANORU E-100, emulsion AM-1002, and emulsion SE-50 (the above -- all -- a trade name --) A special rosin ester emulsion, the Arakawa chemical-industry incorporated company make, super ester L super ester A-18, super ester A-75, super ester A-100, super ester A-115, super ester A-125, and super ester T–125 (the above — all — a trade name —) The special rosin ester and Arakawa chemical– industry incorporated company make, TAMANORU 135, TAMANORU 145, TAMANORU 340, TAMANORU 350, TAMANORU 351, TAMANORU 352, TAMANORU 353, TAMANORU 354, TAMANORU 359, TAMANORU 361, TAMANORU 362, TAMANORU 366, TAMANORU 374, TAMANORU 379, TAMANORU 380, TAMANORU 381, TAMANORU 384, TAMANORU 387, TAMANORU 388, TAMANORU 392, TAMANORU 394, TAMANORU 395, TAMANORU 396, TAMANORU 405, TAMANORU 406, TAMANORU 409, TAMANORU 410, TAMANORU 414, and TAMANORU 415 (the above — all — a trade name —) Rosin denaturation phenol resin, the Arakawa chemical-industry incorporated company make, RONJISUR RONJISU K-25, RONJISU K-80, and RONJISU K-18 (the above -- all -- a trade name --) A rosin derivative, the Arakawa chemical-industry incorporated company make, rosin ester AAG, rosin ester AAL Rosin ester A, rosin ester AAV, rosin ester 105, rosin ester HS, Rosin ester AT, rosin ester H, rosin ester HP, rosin ester HD the pen cel A, the pen cel AD, the pen cel AZ, the pen cel C, the pen cel D-125, the pen cel D-135, the pen cel D-160, and the pen cel KK (the above -- all -- a trade name —) Rosin ester system resin, the Arakawa chemical-industry incorporated company make, Pineapple crystal KR-85, pineapple crystal KR-612, pineapple crystal KR-614, pineapple crystal KE-100, pineapple crystal KE-311, pineapple crystal KE-359, pineapple crystal KE-604, pineapple crystal 30PX, the pineapple crystal D-6011, the pineapple crystal D-6154, the pineapple crystal D-6240, pineapple crystal KM-1500, and pineapple crystal KM-1550 (the above -- all -- a trade name --) A super-light color system rosin derivative, the Arakawa chemical-industry incorporated company make, high rosin, gum rosin, tall rosin (above wholly a trade name, rosin system resin, Yasuhara Chemical, Inc. make), etc. are mentioned. moreover, as a thing containing terpene resin, the derivative of that, and/or it TAMANORU803L and TAMANORU 901 (the above — all — a trade name and terpene phenol resin —)

The Arakawa chemical-industry incorporated company make, YS Pori Starr 2130, YS Pori Starr 2115, YS Pori Starr 2100, YS Pori Starr U115, YS Pori Starr T145, YS Pori Starr T130, YS Pori Starr T115, YS Pori Starr T100, YS Pori Starr T80, YS Pori Starr T30, YS Pori Starr S145, YS Pori Starr N125, the my tee ace G150, the my tee ace G125, and the my tee ace K125 (the above -- all -- a trade name --) a terpene phenol copolymer, the Yasuhara Chemical, Inc. make, SUTARON 2130, and the nano let G1250 (the above -- all -- a trade name --) A terpene phenol copolymer emulsification object, the Yasuhara Chemical, Inc. make, The nano let R1050 (a trade name, an aromatic series denaturation terpene resin emulsification object, Yasuhara Chemical, Inc. make), rubber software #200, rubber software #300 (above wholly a trade name, terpene system resin, Yasuhara Chemical, Inc. make), etc. are mentioned. moreover, as a thing containing shellac resin, the derivative of that, and/or it GSN, GSN Hals, 2GSN, and 3 — GSN, GPN, GSFN, and GS — GS-3, GST, BH and GSA, GS Orange -1, GS Orange -8, and GSL (the above -- all -- a trade name --) made in the Gifu, Inc. [a general shellac and] shellac mill and PEARL-N811 (a trade name ---) A decolorization shellac, made in the Gifu, Inc. shellac mill, GBN-D, GBN-DB, GBN-D -6, GBN, S-GB-D, F-GB-D, S-GB, F-GB, GBN-DF (above wholly a trade name, a bleached lac, made in the Gifu, Inc. shellac mill), Bitter taste squirrel LT-48 (a trade name, a bleachedlac water solution, made in the Gifu, Inc. shellac mill), Emma Polly GH and Emma Polly GX (the above all -- a trade name and a shellac-styrene resin emulsion --) made in the Gifu, Inc. shellac mill and Emma Polly GY (a trade name and a shellac-(meta) acrylic ester system resin emulsion --) made in the Gifu, Inc. shellac mill and Emma Polly DH-88 (a trade name ---) A shellac system resin emulsion, made in the Gifu, Inc. shellac mill, Emma Polly DH-89 (a trade name, a shellac-acrylic resin emulsion, made in the Gifu, Inc. shellac mill), Emma Polly DH-90 (a trade name, a denaturation shellac resin emulsion, made in the Gifu. Inc. shellac mill), etc. are mentioned. [0038]

The addition to the water color ink of the resin particle containing the natural resin and/or the natural resin derivative which were described above has 0.1-30 desirable % of the weight to the water-color-ink whole quantity at solid content, and its 0.5-15 % of the weight is more desirable. If fewer than 0.1 % of the weight, desired fixable and glossiness may be unrealizable in the printing image on gloss media. If [than 30 % of the weight] more [to objection], the regurgitation which wet the nozzle side of an ink jet head and was stabilized may be barred, or ink viscosity becomes high too much and may become unsuitable as ink for ink jets.

[0039]

By using the resin particle described above, a clear image with little a blot and shade nonuniformity can be printed also in a regular paper or a playback in the paper. Furthermore, in gloss media, fixable [the outstanding glossiness or fixable / outstanding] are realizable.
[0040]

<Penetrating agent>

The water color ink of this invention comes to contain a penetrating agent as the component. As a penetrating agent used for the water color ink of this invention, at least one sort chosen from an acetylene glycol system surface active agent, an acetylene alcohol system surface active agent, a silicon system surface active agent, alkylene glycol monoalkyl ether, 1, 2-alkylene glycol, and monohydric alcohol is suitable. Since it is lost that a front printing part is imprinted by the rear face of the following print media even if drying [of a print] improves and it prints continuously by adding these, if it is especially in the ink jet printing approach, high-speed printing becomes possible.

And according to the desirable mode, the above-mentioned alkylene glycol monoalkyl ether is ten or less-unit alkylene glycol repeatedly, and the water color ink of this invention is alkyl ether of carbon numbers 4–10. Also in it, it is desirable that they are JI (Tori) ethylene glycol monobutyl ether and/or the (**) propylene glycol monobutyl ether. Moreover, it is desirable that the above-mentioned 1 and 2–alkylene glycol are 1 and 2–hexandiol and/or 1, and 2–pentanediol. Furthermore, it is desirable that said monohydric alcohol is one or more sorts chosen from 1–propanol, 2–propanol, 1–butanol, 2–methyl–1–propanol, 2–methyl–2–propanol, 1–pentanol, 2–pentanol, and 3–pentanol. [0042]

Moreover, as for the water color ink of this invention, it is desirable that the addition of the matter

which consists of one or more sorts chosen from JI (Tori) ethylene glycol monobutyl ether, the (**) propylene glycol monobutyl ether, 1, above—mentioned 2-alkylene glycol, and above—mentioned monohydric alcohol is 0.5 % of the weight – 30% of the weight of the range to the water—color—ink whole quantity. At less than 0.5 % of the weight, the effectiveness of the improvement in permeability is low and printing quality does not improve. Even if it is hard to use since it will discharge—come to be hard with an ink jet head with viscosity lifting if it exceeds 30 % of the weight, and it adds more than it, there is no effectiveness of printing upgrading. It is 1 % of the weight – 15% of the weight of the range more preferably.

[0043]

Moreover, according to the desirable mode, the water color ink of this invention contains one or more sorts chosen from an acetylene alcohol system surface active agent, an above—mentioned acetylene alcohol system surface active agent, and an above—mentioned silicon system surface active agent to the water—color—ink whole quantity in 0.1 % of the weight – 5% of the weight of the range. Since the effectiveness of printing upgrading is leveling off, and it will be hard to use since it discharge—comes to be hard with an ink jet head with viscosity lifting and ink will further become easy to adhere at the head of a head if it exceeds 5 % of the weight, flight of an ink dot bends and printing turbulence—comes to be easy. At less than 0.1 % of the weight, the effectiveness of printing upgrading becomes low. A more desirable addition is 0.15 % of the weight – 2% of the weight of the range.

[0044]

and the water color ink of this invention — the desirable voice — it was chosen out of one or more sort [which were chosen from an acetylene alcohol system surface active agent, an above—mentioned acetylene alcohol system surface active agent, and an above—mentioned silicon system surface active agent at least as the above—mentioned penetrating agent], JI (Tori) ethylene—glycol—monobutyl—ether and the (**) propylene glycol monobutyl ether, 1, and 2—alkylene glycol, and monohydric alcohol when depending like — one or more sorts are included simultaneously. One or more sorts have the advantageous direction which was chosen from acetylene glycol and/or acetylene alcohol system surface—active—agent and JI (Tori) ethylene glycol monobutyl ether, (**) propylene glycol monobutyl ether, 1, and 2—alkylene glycol and monohydric alcohol and which is used simultaneously in respect of printing upgrading.

[0045]

And as for the water color ink of this invention, it is desirable that one or more sorts as which one or more sorts chosen from an acetylene alcohol system surface active agent, an above—mentioned acetylene alcohol system surface active agent, and an above—mentioned silicon system surface active agent are 0.01 % of the weight – 0.5% of the weight of range, and were chosen to the water—color—ink whole quantity from JI (Tori) ethylene—glycol—monobutyl—ether, (**) propylene glycol monobutyl ether, 1, and 2—alkylene glycol and monohydric alcohol are 1 % of the weight or more. One or more sorts chosen from the acetylene alcohol system surface active agent, the acetylene alcohol system surface active agent, and effective in raising permeability. Therefore, it is 0.5 or less % of the weight, and printing quality of one or more sorts chosen from JI (Tori) ethylene—glycol—monobutyl—ether, (**) propylene glycol monobutyl ether, 1, and 2—alkylene glycol and monohydric alcohol improves further because it is 1 % of the weight or more. [0046]

The above-mentioned 1 and 2-alkylene glycol are 1 of carbon numbers 4-10, and 2-alkylene glycol, and, as for the water color ink of this invention, it is desirable that the addition to the water-color-ink whole quantity is 10 or less % of the weight. Since it will discharge-come to be hard with an ink jet head with viscosity lifting if it exceeds 10 % of the weight, it is hard to use, and even if it adds more than it, there is no effectiveness of printing upgrading. However, as an object for writing implements, it is not limited to this. It is 1 % of the weight – 8% of the weight of the range more preferably. Moreover, since water solubility is low when the effectiveness of the improvement in permeability is hard to be acquired and a carbon number exceeds 10 even if it adds that a carbon number is less than four more mostly than the above-mentioned range, for water color ink like this invention, it is hard to use it.

[0047]

As what is used especially suitable for the water color ink of this invention the above-mentioned 1 and

among 2-alkylene glycol, it is 1 and 2-pentanediol or 1, and 2-hexandiol. The addition of 1 and 2-pentanediol has 3 % of the weight – 10% of the weight of the desirable range to the water-color-ink whole quantity. The effectiveness of the improvement in permeability by it being less than 3 % of the weight is low, therefore a printing image has much generating of a blot. If it exceeds 10 % of the weight reversely, viscosity becomes high, and since it discharge-comes to be hard, with an ink jet head, it will be hard to use. The addition of 1 and 2-hexandiol has 0.5 % of the weight – 10 desirable % of the weight to the water-color-ink whole quantity. The effectiveness of the improvement in permeability by it being less than 0.5 % of the weight is low, therefore there are many blots of a printing image. If it exceeds 10 % of the weight reversely, viscosity becomes high, and since it discharge-comes to be hard, with an ink jet head, it will be hard to use.

[0048]

Moreover, as what is used especially suitable for the water color ink of this invention among the above-mentioned monohydric alcohol, they are 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-methyl-1-propanol, 2-methyl-2-propanol, 1-pentanol, 2-pentanol, and 3-pentanol. The addition of these monohydric alcohol has 1 % of the weight - 10% of the weight of the desirable range to the water-color-ink whole quantity. The effectiveness of the improvement in permeability by it being less than 1 % of the weight is low, therefore a printing image has much generating of a blot. If it exceeds 10 % of the weight reversely, viscosity becomes high, and since it discharge-comes to be hard, with an ink jet head, it will be hard to use.

[0049]

When the above-mentioned acetylene glycol and/or the addition of an acetylene alcohol system surfactant are 0.5 % of the weight or more, as for the water color ink of this invention, it is desirable that the range of a weight ratio with the 1 and 2-alkylene glycol is 1:0-1:50. Since the image which was excellent in little printing quality of a blot also on a regular paper and gloss system media will be obtained if it is this within the limits, it is desirable. If 1 and 2-alkylene glycol exceeds 50 times of an acetylene glycol and/or an acetylene alcohol system surfactant, the improvement effectiveness of printing quality is leveling off, and even if it adds more than it, effectiveness will be low and will produce the evil of viscosity lifting conversely.

[0050]

And as for the water color ink of this invention, it is desirable that the further above—mentioned (**) propylene glycol monobutyl ether is included 10 or less % of the weight. When it exceeds 10 % of the weight, the effectiveness of printing upgrading is leveling off, and since the evil of viscosity lifting and water solubility are conversely low, addition of a dissolution assistant is needed. It is 0.5 % of the weight – 5% of the weight of the range more preferably.

[0051]

As for the water color ink of this invention, it is desirable that the range of the above-mentioned acetylene glycol and/or the weight ratio of an acetylene alcohol system surface active agent and the (**) propylene glycol monobutyl ether is 1:0-1:10. If the (**) propylene glycol monobutyl ether exceeds 10 times of an acetylene glycol and/or an acetylene alcohol system surfactant, the improvement effectiveness of printing quality is leveling off, and even if it adds more than it, effectiveness will be low and will produce the evil of viscosity lifting conversely.

[0052]

As for the water color ink of this invention, it is desirable that the above-mentioned JI (Tori) ethylene glycol monobutyl ether is included 20 or less % of the weight. Although JI (Tori) ethylene glycol monobutyl ether shows the diethylene-glycol monobutyl ether (it may be hereafter indicated as "DEGmBE"), and/or the triethylene glycol monobutyl ether (it may be hereafter indicated as "TEGmBE"), 20 or less % of the weight of its addition is desirable as need level of the permeability for printing quality improvement. If it exceeds 20 % of the weight, the effectiveness of printing upgrading will be leveling off and the evil of viscosity lifting will arise conversely. It is 0.5 % of the weight – 15% of the weight of the range more preferably.

[0053]

The above-mentioned acetylene glycol and/or the addition of an acetylene alcohol system surface active agent are $0.5\,\%$ of the weight or more, and, as for the water color ink of this invention, it is

desirable that the range of a weight ratio with JI (Tori) ethylene glycol monobutyl ether is 1:0-1:10. It is desirable from a viewpoint of printing quality to add JI (Tori) ethylene glycol monobutyl ether up to 10 times of an acetylene glycol and/or an acetylene alcohol system surfactant. although JI (Tori) ethylene glycol monobutyl ether is useful to improvement in raising the solubility of the surfactant of an acetylene glycol system, and printing quality, since those effectiveness is reaching the ceiling in the addition exceeding 10 times — an ink jet — service water — it is hard coming to use it as sex ink [0054]

The above-mentioned acetylene glycol and/or the addition of an acetylene alcohol system surfactant are 0.5 % of the weight or more, and, as for the water color ink of this invention, it is desirable that the range of the weight ratio of monohydric alcohol is 1:0-1:10. It is desirable from a viewpoint of printing quality to add monohydric alcohol up to 10 times of an acetylene glycol and/or an acetylene alcohol system surfactant. Although monohydric alcohol is useful to improvement in raising the solubility of the surfactant of an acetylene glycol system, and printing quality, since those effectiveness is reaching the ceiling, it is hard coming to use it with the addition exceeding 10 times as water color ink for ink jets. [0055]

<Moisturizer>

The water color ink of this invention comes to contain a moisturizer as the component. A moisturizer is required in order to suppress desiccation with the nozzle head of an ink jet, or the nib of a writing implement, and as what shows such a property, the polyhydric alcohol of water solubility and high boiling point low volatility, a nitrogen-containing organic solvent, a sulfur-containing organic solvent, its saccharide, etc. are desirable.

[0056]

As an example of polyhydric alcohol, ethylene glycol, a diethylene glycol, Triethylene glycol, tetraethylene glycol, propylene glycol, Dipropylene glycol, tripropylene glycol, a with a molecular weight of 2,000 or less polyethylene glycol, 1, 3-propylene glycol, an isopropanal pyrene glycol, an isobutylene glycol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, a glycerol, meso erythritol, pentaerythritol, trimethylolethane, trimethylol propane, etc. are mentioned.

[0057]

Moreover, as an example of a nitrogen-containing organic solvent, 2-pyrrolidone, a N-methyl-2-pyrrolidone, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, etc. are mentioned.

[0058]

Moreover, 2 and 2'-thiodiethanol, thiodiglycol, etc. are mentioned as an example of a sulfur-containing organic solvent.

[0059]

Furthermore, there are monosaccharide and polysaccharide as a saccharide and the alginic acid and its salt, the cyclodextrin, and the celluloses else [, such as a glucose, a mannose, a fructose, a ribose, a xylose, arabinose, a lactose, a galactose, aldonic acid, guru SHITOSU, a maltose, a cellobiose a sucrose, trehalose, and a maltotriose] can be used as the example.

[0060]

The addition to the water-color-ink whole quantity of the moisturizer described above has $0.05\,\%$ of the weight -30% of the weight of the desirable range. When there is little effectiveness of recovering the blinding phenomenon of drying and getting ink blocked with less than $0.05\,\%$ of the weight at the nozzle head of a head and it exceeds $30\,\%$ of the weight, the viscosity of ink rises and suitable printing becomes impossible. A more desirable addition is 3-20% of the weight of the range. It is necessary to make the alginic acid of a saccharide and its salt, cyclodextrin, and celluloses into the addition of extent to which the viscosity when making it ink does not become high too much.

[0061]

<Other additives>

Although the water color ink of this invention comes at least to contain the coloring component (dispersing element) mentioned above, a penetrating agent, a moisturizer, and water, it may add various additives, such as a chelating agent for capturing a dissolution assistant, an osmosis control agent, a viscosity controlling agent, pH regulator, an antioxidant, an antifungal agent, corrosion inhibitor, and the metal ion that affects distribution for the object, such as reservation of neglect stability, and stability

regurgitation achievement from an ink discharge head. Hereafter, they are illustrated. [0062]

The following can be included in the water color ink of this invention as what can be used in order to have water and compatibility, to raise the solubility of water-soluble low glycol ether and an ink component included in ink, and to make the permeability over print media, such as a regular paper and recycled paper, and gloss media, control suitably further as a dissolution assistant and/, or an osmosis control agent or to prevent the blinding of a nozzle head or a nib. Specifically Ethanol, a methanol, a butanol, propanol, The alkyl alcohols of the carbon numbers 1-4, such as isopropanol, ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol monobutyl ether, Ethylene glycol monomethyl ether acetate, the diethylene-glycol monomethyl ether, Diethylene glycol monoethyl ether, the diethylene-glycol mono-n-propyl ether, The ethylene glycol mono-iso-propyl ether, the diethylene-glycol mono-iso-propyl ether, Ethylene glycol mono-n-butyl ether, diethylene-glycol mono-n-butyl ether, Triethylene glycol mono-n-butyl ether, ethylene glycol mono-t-butyl ether, Diethylene-glycol mono-t-butyl ether, 1-methyl-1-methoxybutanol, Propylene glycol monomethyl ether, the propylene glycol monoethyl ether, Propylene glycol mono-t-butyl ether, the propylene glycol mono-n-propyl ether, The propylene glycol mono-iso-propyl ether, dipropylene glycol monomethyl ether, The dipropylene glycol monoethyl ether, the dipropylene glycol mono-n-propyl ether, The dipropylene glycol mono-iso-propyl ether, propylene glycol mono-n-butyl ether, Glycol ether, such as dipropylene glycol mono—n-butyl ether There are a formamide, an acetamide, dimethyl sulfoxide, sorbitol, sorbitan, glyceryl monoacetate, diacetin, a triacetin, a sulfolane, etc., and these can be used, choosing them suitably.

[0063]

Moreover, since the permeability to print media, such as a regular paper and recycled paper, and gloss media, is further controlled to the water color ink of this invention, it is also possible to add other surfactants. The surface active agent to add can be used if needed also except it, although the permeability surface active agent which is the acetylene glycol system surface active agent, acetylene alcohol system surface active agent, or silicon system surface active agent mentioned above is desirable. As the example, an amphoteric surface active agent, a nonionic surface active agent, etc. are mentioned. As an amphoteric surface active agent, there are lauryldimethyl betaine aminoacetate, 2alkyl-N-carboxymethyl-N-hydroxyethyl imidazolinium betaine, a palm-oil-fatty-acid amide propyl dimethylamino acetic-acid betaine, another polio KUCHIRUPORI aminoethyl glycine and imidazoline derivative, etc. As a nonionic surface active agent, the polyoxyethylene nonylphenyl ether, Polyoxyethylene octyl phenyl ether, polyoxyethylene dodecyl phenyl ether, Polyoxyethylene alkyl aryl ether, the polyoxyethylene oleyl ether, The polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene alkyl ether, Ether systems, such as polyoxyalkylene alkyl ether, polyoxyethylene oleic acid, Polyoxyethylene oleate, polyoxyethylene distearic acid ester, Sorbitan laurate, sorbitan monostearate, sorbitan monooleate, There are fluorine-containing detergents, such as ester systems, such as sorbitansesquiolate, polyoxyethylene monooleate, and polyoxyethylene stearate, other fluorine alkyl ester, and perfluoroalkyl carboxylate, etc.

[0064]

As pH regulator, a dissolution assistant, or an antioxidant, moreover, monoethanolamine, Diethanolamine, trie-thanolamine, trie-isopropanolamine, N,N-dimethylethanolamine, N,N-diethylethanolamine, Amines, such as a morpholine, and those conversion objects, a potassium hydroxide, a sodium hydroxide, Mineral, such as a lithium hydroxide, ammonium hydroxide, and the 4th class ammonium hydroxides (tetramethylammonium etc.), Carbonic acid salts, other phosphate, such as a carbonic acid (hydrogen) potassium, carbonic acid (hydrogen) sodium, and a carbonic acid (hydrogen) lithium, etc., Or biurets, such as aloha shirt NETO, such as ureas, such as a urea, thiourea, and tetramethylurea, aloha shirt NETO, and methyl aloha shirt NETO, biuret, dimethyl biuret, and tetramethyl biuret, can use L-ascorbic acid, its salt, etc. Moreover, a commercial antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, etc. can be used. As the example, Ciba-Geigy Tinuvin 328, 900, 1130, 384, 292, 123, 144, 622, 770, and 292, Irgacor 252 and 153, Irganox 1010, 1076, and 1035, MD1024, etc. have the oxide of a lanthanide etc.

Furthermore, as a viscosity controlling agent, alginic acids, polyvinyl alcohol, hydroxypropylcellulose, a

carboxymethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, methyl cellulose, polyacrylate, a polyvinyl pyrrolidone, gum arabic starch, etc. can be used.

[0066]

(Operation)

this invention person has examined wholeheartedly the ink for ink jet printing which can realize a clear printing image to all of gloss media, such as a regular paper, recycled paper, etc. glossy paper, and a gloss film, from old. From the former, many ink which used water soluble dye as a coloring component is used for ink jet printing. When it printed in this ink, in printing in a regular paper and the playback paper, print robustness, such as printing quality, such as a blot and shade nonuniformity, and a water resisting property, lightfastness, was mentioned as a technical problem. this invention person got the conclusion that it was indispensable to use a pigment as a coloring component of ink, as a result of having examined many things aiming at solution of these technical problems. However, as compared with the print according [the watercolor pigment ink examined conventionally] to conventional water-solubledye ink, the improvement in print robustness was almost ineffective in respect of improvement in the printing quality especially in a regular paper and the playback paper of a certain thing. In order to suppress a blot of ink, such as a fountain pen, to a regular paper and recycled paper, the drugs called a "sizing compound" are applied and added. This "sizing compound" shows hydrophobicity as compared with the cellulose fiber which is the main component of a regular paper and recycled paper. In order to make conventional watercolor pigment ink distribute the pigment particle, the pigment dispersing element using water soluble resin and the dispersibility surfactant which are rich in a hydrophilic property as a dispersant was used for it. Therefore, in conventional watercolor pigment ink, since it will be flipped in the part in which many the "sizing compound" exists and a pigment also flowed along with it, the nonuniformity of a blot or a shade may occur in a regular paper and a playback in the paper, and this caused printing quality degradation. Then, it checked that it was dramatically effective by this invention person repeating examination further, including a pigment by the distributed polymer to the blot and shade nonuniformity in a regular paper and the playback paper, and enabling distribution in water, and using as a coloring component the dispersing element which becomes water from an insoluble thing if this distributed polymer is independent. This distributed polymer is rich in hydrophobicity as compared with water soluble resin and the dispersibility surfactant which are used as a dispersant of the conventional pigment dispersing element. Therefore, since a dispersing element adheres to homogeneity, without flipping a "sizing compound" also in the part which exist, an image with little a blot and shade nonuniformity is obtained. Moreover, this distributed polymer adheres to a front face comparatively also to cellulose fiber for that hydrophobicity. Therefore, many pigments on a regular paper and a recycled paper front face which exist in the interior of a distributed polymer will exist, and the effectiveness that printing concentration and color enhancement improved also checked a certain thing. [0067]

However, in gloss media, the hydrophobicity has posed a problem at reverse. That is, depending on the class of gloss media, many dispersing element particles will exist in the front face, and there was a case where fixable and the glossiness of a print did not become a satisfaction **** thing. this invention person came to complete a header and this invention for the ability to attain by adding the resin particle which uses natural resin and/or a natural resin derivative as a principal component in water color ink, as a result of examining many things aiming at raising the printing quality (fixable and glossiness) on gloss media, without degrading the printing quality (a blot and shade nonuniformity) in a regular paper and the playback paper.

[0068]

The resin particle contained in the water color ink of this invention comes to contain natural resin and/or a natural resin derivative as the principal component. Although the reason for the ability to attain the above—mentioned object by these being included is unknown in a detail The function which the distributed polymer of the dispersing element used for the water color ink of this invention originally possesses, That is, moreover, this resin particle also possesses in homogeneity the function which exists mostly on a regular paper and recycled paper, or a gloss media front face, and what raises fixable and the glossiness of a printing image is especially presumed on gloss media by existing and coat—izing between a dispersing element particle front face and a particle.

[0069]

[Example]

Next, an example etc. explains this invention in more detail.

As an example of the dispersing element as a coloring component shown in this invention, although the following examples and examples of a comparison have described the case where organic [a part of] or an inorganic pigment is used, organic and the inorganic pigment which it was not limited to these but was illustrated as a suitable pigment for this invention can be used. Each mean particle diameter is shown per nm (nano meter) in <>. Moreover, mean particle diameter is a value in 20 degrees C, and was measured with the particle–size–distribution plan (trade name; ELS–800, Otsuka electronic incorporated company make).

[0070]

Moreover, in the dispersing element as a coloring component used for the water color ink of this invention, a reactant dispersant can distribute the pigment other than the example of an experiment illustrated below, and it can also obtain by subsequently performing an emulsion polymerization under existence of a catalyst underwater.

[0071]

(Manufacture of the black dispersing element 1)

MONAKU 880 (a trade name, product made from Cabot Corporation) which is carbon black as a coloring agent was used for the black dispersing element 1. After carrying out the nitrogen purge of the reaction container equipped with an agitator, a thermometer, reflux tubing, and a dropping funnel, The styrene 30 weight section, the alpha-methyl-styrene 10 weight section, the butyl methacrylate 15 weight section, Put in the lauryl methacrylate 10 weight section, the acrylic-acid 2 weight section, and the t-dodecyl mercaptan 0.3 weight section, and it heats at 70 degrees C. The styrene 150 weight section prepared independently, the acrylic-acid 15 weight section, the butyl methacrylate 50 weight section, The polymerization reaction of the distributed polymer was carried out putting the t-dodecyl mercaptan 1 weight section, the methyl-ethyl-ketone 20 weight section, and the azobisisobutyronitril 3 weight section into a dropping funnel, and being dropped at a reaction container over 4 hours. Next, the methyl ethyl ketone was added in the reaction container, and the distributed polymer solution of concentration was created 50% of the weight.

The above-mentioned distributed polymer solution 40 weight section, the MONAKU 880 (trade name, product made from Cabot Corporation) 30 weight section which is carbon black, the sodium-hydroxide water-solution 100 weight section of 0.1 mols / L, and the methyl-ethyl-ketone 30 weight section were mixed, and it stirred with the homogenizer for 30 minutes. Then, 300 weight sections addition was carried out and ion exchange water was stirred for further 1 hour. And after distilling off the whole quantity of a methyl ethyl ketone, and some water using the rotary evaporator, neutralizing by the sodium hydroxide of 0.1 mols / L and adjusting to pH9, it filtered with the 0.3-micrometer membrane filter, and solid content (a distributed polymer and carbon black) considered as 20% of the weight of the black dispersing element 1.

[0072]

(Manufacture of the black dispersing element 2)

The black dispersing element 2 manufactured Rahaeng C (a trade name, Colombia carbon incorporated company make, C.I. pigment black 7) which is carbon black as a coloring agent by the presentation and approach as manufacture of the black dispersing element 1 with the same **** for 20 sections etc. (Manufacture of the black dispersing element 3)

The black dispersing element 3 manufactured the pigment black A (a trade name, the product made from BASF Corporation, C.I. pigment black 1) which is carbon black as a coloring agent by the presentation and approach as manufacture of the black dispersing element 1 with the same **** for the 46.7 weight sections etc.

[0073]

(Manufacture of the yellow dispersing element 1)

The yellow dispersing element 1 manufactured the C.I. pigment yellow 180 as a coloring agent by the presentation and approach as manufacture of the black dispersing element 1 with the same **** for 30 weight sections etc.

[0074]

(Manufacture of yellow dispersion liquid 2)

The yellow dispersing element 2 manufactured the C.I. pigment yellow 74 (insoluble monoazo pigment) as a coloring agent by the presentation and approach as manufacture of the black dispersing element 1 with the same **** for the 46.7 weight sections etc.

[0075]

(Manufacture of the yellow dispersing element 3)

The yellow dispersing element 3 manufactured the C.I. pigment yellow 128 (disazo condensation pigment) as a coloring agent by the presentation and approach as manufacture of the black dispersing element 1 with the same **** for 80 weight sections etc.

[0076]

(Manufacture of the Magenta dispersing element 1)

The Magenta dispersing element 1 manufactured the C.I. pigment violet 19 (quinacridone pigment) as a coloring agent by the presentation and approach as manufacture of the black dispersing element 1 with the same **** for 30 weight sections etc.

[0077]

(Manufacture of the Magenta dispersing element 2)

The Magenta dispersing element 2 manufactured the C.I. pigment red 202 (quinacridone pigment) as a coloring agent by the presentation and approach as manufacture of the black dispersing element 1 with the same **** for the 46.7 weight sections etc.

[0078]

(Manufacture of the Magenta dispersing element 3)

The Magenta dispersing element 3 manufactured the C.I. pigment red 122 (dimethyl quinacridone pigment) as a coloring agent by the presentation and approach as manufacture of the black dispersing element 1 with the same **** for 80 weight sections etc.

[0079]

(Manufacture of the cyanogen dispersing element 1)

The cyanogen dispersing element 1 manufactured the C.I. pigment blue 15:3 (copper-phthalocyanine pigment) as a coloring agent by the presentation and approach as manufacture of the black dispersing element 1 with the same **** for 30 weight sections etc.

[0800]

(Manufacture of the cyanogen dispersing element 2)

The cyanogen dispersing element 2 manufactured the C.I. pigment blue 15:4 (copper-phthalocyanine pigment) as a coloring agent by the presentation and approach as manufacture of the black dispersing element 1 with the same **** for 20 weight sections etc.

[0081]

(Manufacture of the cyanogen dispersing element 3)

As for the cyanogen dispersing element 3, **** for the 13.3 weight sections etc. manufactured the C.I. pigment blue 16 (non-metal phthalocyanine pigment) as a coloring agent by the same presentation and same approach as manufacture of the black dispersing element 1.

[0082]

(Example of preparation of water color ink)

The example of the suitable ink presentation for the water color ink of this invention is shown concretely below. Although weight % has shown all the additions in the following examples of a presentation, the solid content is shown about a coloring component (dispersing element). <> shows the value which diluted with ion exchange water the water color ink obtained in each following example and the example of a comparison so that pigment concentration might become 0.001 – 0.01% of the weight (since the optimum density at the time of measurement changes a little with pigments), and measured "the mean particle diameter in 20 degrees C" of the particulate material with the particle—size—distribution plan (trade name; ELS-800, Otsuka electronic incorporated company make) per nm. In addition, in order to reduce [pro cheating—on—the—fare XL—2] the effect of the metal ion in an ink system for benzotriazol 0.02% of the weight 0.05% of the weight in the inside indicated to be water of the residue in this example for the corrosion prevention of an ink jet head member for the corrosion

prevention of ink, what added EDTA and 2Na salt to ion exchange water 0.04% of the weight, respectively was used.

[0083]

(The example 1 of a presentation: Black ink 1 <105>)

[Dispersing element]

Black dispersing element 1 (as solid content): 10.0

[Resin particle]

Emma Polly DH-88(as solid content);1.0

[Penetrating agent]

DEGmBE:2.0

ORUFIN E1010;1.0

ORUFIN STG;0.2

1, 2-pentanediol; 2.0

[Moisturizer]

Glycerol; 8.0

Tetraethylene glycol; 2.0

2-pyrrolidone; 2.0

[Water]

Ultrapure water: residue

In addition, ORUFIN E1010 and ORUFIN STG whose DEGmBE which is a penetrating agent about the resin emulsion (a trade name, made in the Gifu, Inc. shellac mill) to which Emma Polly DH-88 which are a resin particle used the shellac as the principal component is similarly a penetrating agent about the diethylene-glycol monobutyl ether show an acetylene glycol system surfactant (all are a trade name and the Nissin Chemical Industry Co., Ltd. make) during the above-mentioned presentation.

[0084]

(The example 2 of a presentation: Black ink 2 <100>)

[Dispersing element]

Black dispersing element 2 (as solid content); 10.0

[Resin particle]

Nano let R1050(as solid content);5.0

[Penetrating agent]

ORUFIN STG:0.5

2-butanol: 5.0

[Moisturizer]

Glycerol; 7.0

Tetraethylene glycol; 5.0

[Other additives]

Triethanolamine; 0.3

[Water]

Ultrapure water; residue

In addition, SAFI Norian 465 whose nano let R1050 which is a resin particle is a penetrating agent about an aromatic series denaturation terpene resin emulsification article (a trade name, Yasuhara Chemical, Inc. make) shows an acetylene glycol system surfactant (a trade name, product made from Air Products and Chemicals inc.) during the above-mentioned presentation.

(The example 3 of a presentation: Black ink 3 <110>)

[Dispersing element]

Black dispersing element 3 (as solid content); 5.0

[Resin particle]

Super ester E-720 (as solid content); 1.0

[Penetrating agent]

SAFI Norian 61: 0.5

DPGmBE;3.0

1,5-pentanediol; 5.0

[Moisturizer]
Maltose; 3.0
Thiodiglycol; 7.0
[Other additives]

Sodium hydroxide; 0.01

[Water]

Ultrapure water; residue

In addition, DPGmBE whose SAFI Norian 61 whose super ester E-720 which is a resin particle is a penetrating agent about a special rosin ester emulsion (a trade name, the Arakawa chemical-industry incorporated company make) is similarly a penetrating agent about an acetylene alcohol system surfactant (a trade name, product made from Air Products and Chemicals inc.) shows the dipropylene glycol monobutyl ether during the above-mentioned presentation.

[9800]

(The example 4 of a presentation: Yellow ink 1 <90>)

[Dispersing element]

Yellow dispersing element 1 (as solid content); 13.0

[Resin particle]

SUTARON 2130 (as solid content); 5.0

[Penetrating agent] SAFI Norian 465; 1.0 SAFI Norian 61; 0.3 DPGmBE;10.0 [Moisturizer]

Diethylene glycol; 5.0 2-pyrrolidone; 1.0 Glycerol; 5.0

[Water]

Ultrapure water; residue

in addition, SUTARON 2130 which is under the above-mentioned presentation and a resin particle — a terpene-phenol copolymer emulsification object (a trade name —) SAFI Norian 465 which is a penetrating agent about the Yasuhara Chemical, Inc. make — an acetylene glycol system surfactant (a trade name —) Air Products and Chemicals The product made from inc. DPGmBE whose SAFI Norian 61 which is similarly a penetrating agent is similarly a penetrating agent about an acetylene alcohol system surfactant (a trade name, product made from Air Products and Chemicals inc.) shows the dipropylene glycol monobutyl ether.

[0087]

(The example 5 of a presentation: Yellow ink 2 <90>)

[Dispersing element]

Yellow dispersing element 2 (as solid content); 8.0

[Resin particle]

Emulsion AM-1002(as solid content);2.0

[Penetrating agent] ORUFIN STG;0.5

TEGmBE:1.0

1, 2-hexandiol; 3.0

[Moisturizer]

2-pyrrolidone; 2.0

Trimethylol propane; 8.0

Glycerol; 15.0 [Other additives]

Monoethanolamine; 3.0

[Water]

Ultrapure water; residue

In addition, TEGmBE whose ORUFIN STG whose emulsion AM-1002 which are a resin particle are a penetrating agent about a special rosin ester emulsion (a trade name, the Arakawa chemical-industry incorporated company make) is similarly a penetrating agent about an acetylene glycol system surfactant (a trade name, Nissin Chemical Industry Co., Ltd. make) shows the triethylene glycol monobutyl ether during the above-mentioned presentation.

[8800]

(The example 6 of a presentation: Yellow ink 3 <100>)

[Dispersing element]

Yellow dispersing element 3 (as solid content); 10.0

[Resin particle]

Bitter taste squirrel LT-48(as solid content);0.2

[Penetrating agent]

DEGmBE;5.0 DPGmBE;5.0

[Moisturizer]

Ethylene glycol; 2.0 2-pyrrolidone; 1.0

Trimethylol propane; 10.0

Glycerol; 5.0

[Water]

[0089]

Ultrapure water; residue

In addition, DPGmBE whose DEGmBE whose bitter taste squirrel LT-48 which are a resin particle are a penetrating agent about a shellac-aqueous ammonia solution (a trade name, made in the Gifu, Inc. shellac mill) is similarly a penetrating agent about the diethylene-glycol monobutyl ether shows the dipropylene glycol monobutyl ether during the above-mentioned presentation.

(The example 7 of a presentation: Magenta ink 1 <110>)

[Dispersing element]

Magenta dispersing element 1 (as solid content); 8.0

[Resin particle]

Nano let G1250(as solid content);8.0

[Penetrating agent]
1, 2-hexandiol; 5.0

DEGmBE;5.0 2-propanol; 3.0 [Moisturizer]

Diethylene glycol; 5.0

Glycerol; 10.0 Urea: 2.0

[Other additives] Triethanolamine: 1.0

[Water]

Ultrapure water; residue

In addition, DEGmBE whose nano let G1250 which is a resin particle is a penetrating agent about a terpene-phenol copolymer emulsification object (a trade name, Yasuhara Chemical, Inc. make) shows the diethylene-glycol monobutyl ether during the above-mentioned presentation.

[0090]

(The example 8 of a presentation: Magenta ink 2 <100>)

[Dispersing element]

Magenta dispersing element 2 (as solid content); 10.0

[Resin particle]

Super ester E-730-55 (as solid content); 1.5

[Penetrating agent] SAFI Norian 61; 1.0

[Moisturizer]

Trimethylolethane; 8.0

1,3-dimethyl-2-imidazolidinone; 2.0

Triethylene glycol; 10.0

[Other additives]

28% aqueous ammonia; 0.5

[Water]

Ultrapure water; residue

In addition, SAFI Norian 61 whose super ester E-730-55 which is a resin particle is a penetrating agent about a special rosin ester emulsion (a trade name, the Arakawa chemical-industry incorporated company make) shows an acetylene alcohol system surfactant (a trade name, product made from Air Products and Chemicals inc.) during the above-mentioned presentation.

[0091]

(The example 9 of a presentation: Magenta ink 3 <135>)

[Dispersing element]

Magenta dispersing element 3 (as solid content); 7.5

[Resin particle]

Emma Polly DH-89(as solid content);1.0

[Penetrating agent]
ORUFIN E1010;0.1
ORUFIN STG;0.5

TEGmBE;1.0

1, 2-hexandiol; 2.5

[Moisturizer]

Triethylene glycol; 2.0 2-pyrrolidone; 4.0

Trimethylol propane; 6.0

Glycerol; 12.0 [Other additives] Sodium hydroxide; 0.01

[Water]

Ultrapure water; residue

In addition, TEGmBE ORUFIN E1010 whose Emma Polly DH-89 which are a resin particle are a penetrating agent about a shellac-acrylic-acid mixture emulsion (a trade name, made in the Gifu, Inc. shellac mill), and whose ORUFIN STG are similarly penetrating agents about an acetylene glycol system surfactant (all are a trade name and the Nissin Chemical Industry Co., Ltd. make) shows the triethylene glycol monobutyl ether during the above-mentioned presentation.

[0092]

(The example 10 of a presentation: Cyanogen ink 1 <100>)

[Dispersing element]

Cyanogen dispersing element 1 (as solid content); 6.0

[Resin particle]

Emulsion SE-50(as solid content);3.0

[Penetrating agent] 2-pentanol; 10.0 1-butanol; 2.0 [Moisturizer]

Diethylene glycol; 3.0

N-methyl-2-pyrrolidone; 1.0

Glycerol; 10.0 [Other additives]

Triethanolamine; 0.3

[Water]

Ultrapure water; residue

In addition, DEGmBE whose emulsion SE-50 which are a resin particle are a penetrating agent about a special rosin ester emulsion (a trade name, the Arakawa chemical-industry incorporated company make) shows the diethylene-glycol monobutyl ether during the above-mentioned presentation.

(The example 11 of a presentation: Cyanogen ink 2 <120>)

[Dispersing element]

Cyanogen dispersing element 2 (as solid content); 8.0

[Resin particle]

Emma Polly DH-90(as solid content);2.0

[Penetrating agent] SAFI Norian 465; 0.5 ORUFIN STG;0.3 TEGmBE;1.0

1, 2-hexandiol; 3.0

[Moisturizer]

Glycerol; 17.0

Triethylene glycol; 2.0 2-pyrrolidone; 2.0

[Water]

Ultrapure water; residue

In addition, TEGmBE whose ORUFIN STG whose SAFI Norian 465 whose Emma Polly DH-90 which are a resin particle are a penetrating agent about a shellac emulsion (a trade name, made in the Gifu, Inc. shellac mill) is similarly a penetrating agent about an acetylene glycol system surfactant (a trade name, product made from Air Products and Chemicals inc.) is similarly a penetrating agent about an acetylene glycol system surfactant (a trade name, Nissin Chemical Industry Co., Ltd. make) shows the triethylene glycol monobutyl ether during the above-mentioned presentation.

[0093]

(The example 12 of a presentation: Cyanogen ink 3 <95>)

[Dispersing element]

Cyanogen dispersing element 3 (as solid content); 10.0

[Resin particle]

Pineapple chestnut RUTARU KR-614;5.0

[Penetrating agent] SAFI Norian 61; 0.5 PGmBE;5.0

[Moisturizer] Fructose: 5.0

1,3-dimethyl-2-imidazolidinone; 2.0

Tetraethylene glycol; 10.0

[Other additives]

Potassium hydroxide; 1.0 Triethanolamine; 1.0

[Water]

Ultrapure water; residue

In addition, PGmBE whose SAFI Norian 61 whose pineapple chestnut RUTARU KR-614 which are a resin particle are a penetrating agent about a rosin derivative (a trade name, the Arakawa chemical-industry incorporated company make) is similarly a penetrating agent about an acetylene alcohol system surfactant (a trade name, product made from Air Products and Chemicals inc.) shows the propylene glycol monobutyl ether during the above-mentioned presentation.

[0094]

(Example of a comparison)

(The example 1 of a comparison: Preparation of black ink 4)

In this example 1 of a comparison, it transposed to ultrapure water, without using Emma Polly DH-88 (a trade name, made in the Gifu, Inc. shellac mill) which is a resin particle, and also black ink 4 was prepared by the same presentation as the example 1 of a presentation. A concrete presentation is shown below.

(Black ink 4 <110>)
[Dispersing element]

Black dispersing element 1 (as solid content); 10.0

[Penetrating agent]

DEGmBE:2.0

ORUFIN E1010;1.0

ORUFIN STG;0.2

1, 2-pentanediol; 2.0

[Moisturizer]

Glycerol; 8.0

Tetraethylene glycol; 2.0

2-pyrrolidone; 2.0

[Water]

Ultrapure water; residue

In addition, ORUFIN E1010 and ORUFIN STG whose DEGmBE which is a penetrating agent is similarly a penetrating agent about the diethylene-glycol monobutyl ether show an acetylene glycol system surfactant (all are a trade name and the Nissin Chemical Industry Co., Ltd. make) during the abovementioned presentation.

[0095]

<Assessment of water color ink>

() [**1] Assessment of the printing quality in a regular paper and the playback paper. The water color ink prepared in the above—mentioned example, the example of a comparison, and the example of reference was carried in ink jet printer PM-4000PX (a trade name, Seiko Epson, Inc. make), printing setting out was made "a form class; regular paper and printing quality; fine", and the printing quality (alphabetic character quality) by blot of the alphabetic character at the time of printing the Gothic alphabetic character of one – 20 points by unit 1 point in a regular paper and the playback paper was evaluated. Furthermore, the image into which the continuous tone consistency was changed by unit 5% from 5% to 100% by the same printing setting out was printed, and the printing quality (continuous tone image quality) by the shade nonuniformity of the print was evaluated. In this assessment, as a regular paper, **1 Xerox Premium Multipurpose 4024 (a trade name, product made from Xerox Corporation) as recycled paper **2 Xerox Assessment was visually performed using R (a trade name, the Fuji Xerox office supply incorporated company make). An assessment decision criterion is shown below. Moreover, the assessment result was shown in a table 1. In addition, the round—head figure shown in the print media kind in a table 1 is the same as the round—head figure given to the name of the above—mentioned regular paper and recycled paper.

[Alphabetic character quality]

Assessment A: A blot is not known in the alphabetic character of all the points.

[0096]

In the alphabetic character of B:5 or less points of assessment, a blot is accepted slightly (practical use level).

[0097]

Assessment C: The alphabetic character of five or less points looks thick for a blot.

[0098]

Assessment D: A blot is remarkable and the alphabetic character of five or less points cannot be distinguished.

[Continuous tone image quality]

Assessment A: In no continuous tone images, shade nonuniformity is almost accepted.

[0099]

Assessment B: Although shade nonuniformity is slightly accepted by 100% image of continuous tone consistencies, it is the level which is satisfactory practically.

[0100]

Assessment C: Shade nonuniformity is accepted by the image of 50% or more of continuous tone consistencies.

[0101]

Assessment D: Shade nonuniformity is accepted by all continuous tone images.

[0102]

[A table 1]

①普通紙・再生紙上での印刷品質の評価結果

[文字品質]

					······································	実加	医例		1 1				比較例
印刷	ブラ	ックイ	ンク	イエ	D-4	(ンク	マゼ	ンタイ	(ンク	シフ	アンイ	ブラック	
媒体種	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	インク4
①	Α	Α	Α	А	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	A	Α
2	Α	A A A A A A A A A A A A A A A A A A A									Α		

[塗りつぶし画像品質]

		11.5				実加	医例						比較例
印刷	ブラ	ックイ	ンク	イエローインク			マゼンタインク			シフ	アンイ	ブラック	
媒体種	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	インク4
①	Α	Α	Α	Α	А	Α	Α	А	Α	Α	Α	Α	Α
2	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	A	Α	Α	Α

As shown in a table 1, in this invention, in a regular paper and a playback in the paper, it is clear and the suitable water color ink for high ink jet record of practicability can be offered for high quality with little a blot and shade nonuniformity.

() [**2] Glossy assessment on gloss media

The water color ink created in the above-mentioned example and the example of a comparison was carried in ink jet printer PM-4000PX (a trade name, Seiko Epson, Inc. make), printing setting out was used as "the form class-M/MC photograph form and the printing quality; photograph", the image into which the continuous tone consistency was changed by the unit 5% from 5% to 100% was printed on gloss media, and the glossiness of the print was evaluated. The gloss media used by this assessment **3 The photograph print paper 2, **4 A PM/MC photograph form, **5 PM photograph form () [**3] **4 **5 A trade name, the Seiko Epson, Inc. make, **6 Proffetional Photo Paper (a trade name, canon incorporated company make), **7 Premium Plus Photo Paper, Glossy (a trade name, HYU red Packard make), **8 Photolike QP It is QP20 A4GH (a trade name, Konica Corp. make). Assessment was performed visually. An assessment decision criterion is shown below. Moreover, the assessment result was shown in a table 2. In addition, the round-head figure shown in the print media kind in a table 2 is

the same as the round-head figure given to the name of the above-mentioned gloss media.

[0103]

Assessment A: Glossiness is accepted by all continuous tone images.

[0104]

Assessment B: Although 100% image of continuous tone consistencies lacks in glossiness slightly, it is on practical use.

Satisfactory level.

[0105]

Assessment C: An image with a continuous tone consistency of 50% or more lacks in glossiness.

[0106]

Assessment D: Glossiness is missing with all continuous tone images.

[0107]

[A table 2]

②光沢メディア上での光沢性の評価結果

						実加	色例					1:1:-:1	比較例		
印刷							イエ	п—	マゼ	ンタ	シフ	アン	ブラック	シアン	
媒体種		フ	ラック	ウイン	7		13	ンク	インク		インク		インク	インク	
	1	1 2 3 4 5				6	1	2	1	2	1	2	7	3	
3	Α	Α	Α	А	Α	Α	А	Α	Α	Α	Α	A	В	В	
4	Α	Α	Α	Α	Α	Α	А	А	Α	Α	Α	A	С	В	
(5)	Α	В	В	Α	В	Α	Α	А	Α	В	A	A	D	D	
6	А	Α	А	А	А	Α	А	Α	Α	Α	A	Α	D	С	
7	Α	Α	A A A		Α	Α	Α	А	Α	А	4	Α	В	В	
8	А	A B A A A		Α	В	А	Α	А	A	Α	С	С			

As shown in a table 2, in this invention, the suitable water color ink for high ink jet record of practicability can be offered for the high quality excellent in glossiness also in gloss media, such as glossy paper usually used for an ink jet.

() [**3] Fixable assessment of a print

the water color ink prepared in the above-mentioned example and the example of a comparison — ink jet printer PM-4000PX (a trade name —) Carry in the Seiko Epson, Inc. make, and in the case of a regular paper and recycled paper, use printing setting out to "a form class; regular paper and printing quality; fine", and, in the case of gloss media, printing setting out is used as "a form class-M/MC photograph form and a printing quality; photograph." Gothic alphabetic printing of a 12-point head was performed to each, and it evaluated fixable [of the print]. The regular paper and recycled paper used by this assessment, and gloss media (), [**1] assessment of the printing quality in a regular paper and the playback paper — and () [**2] The same thing as what was used by the glossy assessment on gloss media was used. Assessment was performed by observing a gap and blur condition of the alphabetic character after grinding against a finger visually using the print dried under after [printing] 20-25 degrees C / per hour, and 40 – 60%RH. An assessment decision criterion is shown below. Moreover, the assessment result was shown in a table 3. In addition, the round-head figure shown in the print media kind in a table 3 is the same as that of table 1 and a table 2.

[0108]

Assessment A: It shifts and a blur is not accepted.

[0109]

Assessment B: Although a gap is accepted slightly, it is the level which is satisfactory practically.

[0110]

Assessment C: It shifts or a blur is accepted.

[0111]

Assessment D: Shift, and a blur is excessive and it is hard to decipher an alphabetic character.

[0112]

[A table 3]

③印刷物の定着性の評価結果

	実施例												比較例
印刷	ブラ	ックイ	ンク	イエ	イエローインク			マゼンタインク			アンイ	ブラック	
媒体種	1 2 3		1	2	3	1	2	3	1	2	3	インク4	
①	Α	Α	Α	Α	Α	А	Α	Α	Α	Α	Α	Α	В
2	Α	Α	Α	Α	Α	А	Α	Α	Α	Α	A	Α	Α
3	Α	Α	Α	Α	Α	А	Α	Α	Α	A	Α	A	Α
4	Α	A	Α	Α	Α	А	Α	Α	Α	Α	Α	4	В
⑤	Α	Α	В	Α	Α	А	Α	В	Α	A	Α	Α	С
6	Α	А	Α	Α	А	А	Α	Α	Α	A	A	Α	С
7	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	В
8	Α	Α	Α	Α	А	А	A	Α	Α	A	Α	Α	В

As shown in a table 3, in this invention, the suitable water color ink for high ink jet record of practicability can be offered for the high quality excellent in fixable also in gloss media, such as glossy paper usually used not only for a regular paper and recycled paper but for an ink jet.

[0113]

As mentioned above, the water color ink of this invention does not have distinction of the gloss media usually used for a regular paper and recycled paper, or ink jet record, and it turns out that the outstanding print property (spreading shade nonuniformity, fixable, glossiness) is shown.

[0114]

In addition, various modification is possible, unless it should not think that this invention is limited to these examples but deviates from the main point of this invention.

[0115]

[Effect of the Invention]

In the water color ink which comes to contain the coloring component in this invention, a resin particle, a moisturizer, a penetrating agent, and water at least as stated above It is the dispersing element which becomes water from an insoluble thing if this coloring component includes a pigment by the distributed polymer, and distribution in water is enabled and this distributed polymer is independent. If the water color ink in which the component which constitutes this resin particle contains natural resin and/or a natural resin derivative at least is used The water color ink which has the glossiness which there are

little blot and shade nonuniformity without the distinction a regular paper and a playback in the paper, and on gloss media, was excellent in fixable, and was excellent especially on gloss media can be offered.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2004-277448 (P2004-277448A)

(43) 公開日 平成16年10月7日(2004.10.7)

(51) Int. C1. ⁷	F I		テーマコード(参考)
CO9D 11/00	CO9D 11/00		2CO56
B41J 2/01	B 4 1 M 5/00	${f E}$	2H086
B41M 5/00	B41J 3/04	101Y	4 J O 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 10 OL (全 27 頁)

(21) 出願番号 (22) 出願日	特願2003-66756 (P2003-66756) 平成15年3月12日 (2003.3.12)	(71) 出願人 000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
		(74) 代理人 100095728
		弁理士 上柳 雅誉
		(74) 代理人 100107076
		弁理士 藤綱 英吉
		(74) 代理人 100107261
		弁理士 須澤 修
		(72) 発明者 太田 等
		長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ
		ーエプソン株式会社内
		Fターム(参考) 2C056 EA13 FC02
		2H086 BA55 BA59
		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水性インク

(57) 【要約】

【課題】普通紙・再生紙上や光沢メディア上の区別無く滲み・濃淡ムラが少なく定着性に優れ、特に光沢メディア上においては優れた光沢性を有する水性インクの提供。

【解決手段】着色成分、樹脂微粒子、保湿剤、浸透剤、水を少なくとも含んでなる水性インクにおいて、該着色成分が顔料を分散ポリマーで包含して水に分散可能にしかつ該分散ポリマーが単独では水に不溶であるものからなる分散体であり、該樹脂微粒子を構成する成分が少なくとも天然樹脂及び/または天然樹脂誘導体を含んでいる、水性インク。

【選択図】 なし

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】

着色成分、樹脂微粒子、保湿剤、浸透剤、水を少なくとも含んでなる水性インクにおいて、該着色成分が顔料を分散ポリマーで包含して水に分散可能にしかつ該分散ポリマーが単独では水に不溶であるものからなる分散体であり、該樹脂微粒子を構成する成分に少なくとも天然樹脂及び/または天然樹脂誘導体が含まれる、水性インク。

【請求項2】

前記天然樹脂及び/または天然樹脂誘導体が、ロジン樹脂、テルペン樹脂、シェラック樹脂及びこれらの誘導体から 選ばれる少なくとも一種を含んでなる、請求項1に記載の水性インク。

【請求項3】

前記樹脂微粒子を分散して含んでなる、請求項1あるいは2に記載の水性インク。

【請求項4】

前記分散体が C. I. ピグメントブラック 1、C. I. ピグメントブラック 7、C. I. ピグメントイエロー 7 4、C. I. ピグメントイエロー 1 1 0、C. I. ピグメントイエロー 1 2 8、C. I. ピグメントイエロー 1 8 0、C. I. ピグメントレッド 1 2 2、C. I. ピグメントレッド 2 0 2、C. I. ピグメントレッド 2 0 9、C. I. ピグメントバイオレット 1 9、C. I. ピグメントブルー 1 5、C. I. ピグメントブルー 1 5 : 1, C. I. ピグメントブルー 1 5 : 2、C. I. ピグメントブルー 1 5 : 4, C. I. ピグメントブルー 1 5 : 6、C. I. ピグメントブルー 1 6 から選ばれる少なくとも 1 種を含んでなる、請求項 1 に記載の水性インク。

【請求項5】

前記浸透剤が、アセチレングリコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、 アルキレングリコールモノアルキルエーテル、1,2-アルキレングリコール、一価アルコール類から選ばれる1種 以上である、請求項1に記載の水性インク。

【請求項6】

前記アルキレングリコールモノアルキルエーテルが繰り返し単位 10 以下のアルキレングリコールであって、かつ炭素数 $4\sim10$ のアルキルエーテルである、請求項 5 に記載の水性インク。

【請录項7】

前記アルキレングリコールモノアルキルエーテルがジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテルから選ばれる1種以上である、請求項5あるいは6に記載の水性インク。

【請求項8】

前記 1 , 2- アルキレングリコールが 1 , 2- ヘキサンジオール、 1 , 2- ペンタンジオールから選ばれる 1 種以上である、請求項 5 に記載の水性インク。

【請求項9】

前記一価アルコール類が1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノールから選ばれる1種以上である、請求項5に記載の水性インク。

【請求項10】

前記浸透剤が、少なくともアセチレングリコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤から選ばれた 1 種以上と、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテル、1,2-アルキレングリコール及び一価アルコール類から選ばれた 1 種以上と、を含んでなる、請求項 1 に記載の水性インク。

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェット方式に用いられる水性インクに関し、特に普通紙やインクジェット印刷に通常用いられる 光沢メディア等の印刷媒体上での印刷品質に優れた水性インクに関する。

[0002]

【従来の技術】

近年来、インクジェットプリンタ用インクに求められる特性としては、印刷画像の耐水性や耐光性等の堅牢性が良好であること、印刷媒体種によらずに不規則なインクの流れや付着したインク小滴より大きく広がる(以下これを"滲み"とする)等の不具合が無いこと、印刷媒体種によらずに不規則な印刷濃度のムラが発生する(以下これを"濃淡ムラ"とする)等の不具合が無いこと、印刷媒体種によらずに印刷画像濃度が高く印刷品質に優れていること等が挙げられる。

[0003]

こうした目的のうち、印刷画像の堅牢性確保に対しては、その方法の一つに着色成分として染料の代わりに堅牢性に優れる顔料を利用することが検討されている。顔料は、染料と異なり水への溶解性がないため、顔料を水中に微粒子状態で分散することが必要であるが、この分散状態を安定して保つことが非常に困難である。そのために、顔料を水中に安定して分散させる技術が種々提案されている。従来検討されてきた例としては、分散性界面活性剤を用いる方法(例えば、特許文献 1)、水不溶性溶媒に顔料を分散させこれを分散性界面活性剤で水中に乳化したマイクロカプセル化色素を用いる方法(例えば、特許文献 2)、顔料を転相乳化反応や酸析法により被覆して分散させる方法(例えば、特許文献 3)、分散剤としてシェラックあるいはそれのエチレンオキシド付加物を用いる方法(例えば、特許文献 4、特許文献 5)、顔料をロジンエマルジョンとともに分散処理する方法(例えば、特許文献 6)、が提案されている

また、滲みや濃淡ムラの無い画像を得る目的に対して、従来検討されてきた例としては、カルボキシル基を親水基として有する水溶性高分子化合物、具体的にはアルギン酸やペクチン酸を添加する方法(例えば、特許文献7、特許文献8)が提案されている。このインクは、該水溶性高分子化合物が印刷媒体に含まれる水溶性塩類の作用によりゲル化・凝集することで滲みが抑えられるとされている。

[0004]

【特許文献1】

特開平1-301760号公報

【特許文献2】

特開平1-170672号公報

【特許文献3】

特開平10-140065号公報

【特許文献4】

特公平4-23667号公報

【特許文献5】

特公平4-25314号公報

【特許文献6】

特開平9-217032号公報

【特許文献7】

特開平5-239390号公報

【特許文献8】

特開2001-115069号公報

[0005]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、以上挙げた従来例については、以下に述べる課題があった。

従来の方法で分散された分散体を用いた場合、インク中に浸透性界面活性剤やグリコール

エーテル等の親水部と疎水部を有する物質が存在すると、分散体表面の分散剤(例えば水溶性樹脂、分散性界面活性剤等)の脱離が起こりやすくなり、その水性インクの保存安定性が劣るという課題があった。通常の水性インクは印刷媒体に対する滲みを低減させるため、浸透性界面活性剤やグリコールエーテル等の親水部と疎水部を有する物質が必要である。これらの物質を用いないインクでは印刷媒体、特に普通紙や再生紙等に対する浸透性が不充分となり、滲みや濃淡ムラの多い画像となりやすい。そのような不具合の少ない印刷を行なうためには印刷媒体種が制限され、それ以外の印刷媒体種では印刷画像品質の低下を引き起こしやすくなるという課題があった。

[0006]

また、従来の分散体に本発明で用いるような浸透剤(アセチレングリコール、アセチレンアルコール、シリコン系界面活性剤、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテル、1,2-アルキレングリコール、一価アルコール類等)を用いると長期の保存安定性が得られず、また水分・溶剤等の蒸発によりインクが乾燥した場合、その乾燥インクの再溶解性が悪いためインクジェットヘッドのノズルや筆記具のペン先等で詰まり易くなるという課題を有していた。

[0007]

また、従来の分散体を用いた場合、顔料等の分散に寄与せずに脱離した一部の分散剤がインク系中に浮遊し、そのために粘度が高いものになってしまうという課題があった。粘度が高くなると顔料等の着色剤添加量が制限され、普通紙や再生紙等において充分な画質(特に印刷濃度)が得られない。

[0008]

また、カルボキシル基を親水基として有する水溶性高分子化合物を含んだ従来のインク(特許文献7、特許文献8)では、印刷媒体中の水溶性塩類のみではインクが記録媒体中に浸透するまでに水溶性高分子化合物のゲル化・凝集反応が充分に進み難いため、結果的に滲みが発生するという課題があった。

[0009]

そこで本発明はこのような課題を解決するもので、その目的とするところは、普通紙・再生紙や光沢メディア等の印刷媒体種の区別無く、印刷画像に滲み・濃淡ムラが少なく高発色で定着性・色再現性・光沢性に優れる水性インクを提供するところにある。

[0010]

【課題を解決するための手段】

本発明の水性インクは、着色成分、樹脂微粒子、保湿剤、浸透剤、水を少なくとも含んでなる水性インクにおいて、着色成分、樹脂微粒子、保湿剤、浸透剤、水を少なくとも含んでなる水性インクにおいて、該着色成分が顔料を分散ポリマーで包含して水に分散可能にしかつ該分散ポリマーが単独では水に不溶であるものからなる分散体であり、該樹脂微粒子を構成する成分に少なくとも天然樹脂及び/または天然樹脂誘導体が含まれることを特徴とする。

[0011]

また、本発明の水性インクは、前記天然樹脂及び/または天然樹脂誘導体が、ロジン樹脂、テルペン樹脂、シェラック樹脂及びこれらの誘導体から選ばれる少なくとも一種を含んでなることを特徴とする。

[0012]

また、本発明の水性インクは、前記分散体が C. I. ピグメントブラック 1、C. I. ピグメントブラック 7、C. I. ピグメントイエロー 7 4、C. I. ピグメントイエロー 1 1 0、C. I. ピグメントイエロー 1 2 8、C. I. ピグメントイエロー 1 8 0、C. I. ピグメントレッド 1 2 2、C. I. ピグメントレッド 2 0 2、C. I. ピグメントレッド 2 0 7、C. I. ピグメントバイオレット 1 9、C. I. ピグメントブルー 1 5、C. I. ピグメントブルー 1 6 から選ばれる少なくとも 1 種を含んでなることを特

徴とする。

[0013]

更に、本発明の水性インクは、前記浸透剤が、アセチレングリコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、1,2-アルキレングリコール、一価アルコール類から選ばれる1種以上であることを特徴とする。

[0014]

【発明の実施の形態】

本発明による水性インクは、着色成分(分散体)の分散安定性に優れ、普通紙・再生紙や光沢メディア等の印刷媒体種の区別無く印刷画像に滲み・濃淡ムラが少なく高発色で定着性・色再現性・光沢性に優れる等の特性が要求されていることに鑑み、鋭意検討した結果によるものである。

[0015]

本発明の水性インクでは、着色成分、樹脂微粒子、保湿剤、浸透剤、水を少なくとも含んでなるが、このうち本発明の水性インクに使用する樹脂微粒子は、それを構成する成分に少なくとも天然樹脂及び/または天然樹脂誘導体が含まれる。このような樹脂微粒子を用いることによって、普通紙・再生紙上においても滲みや濃淡ムラが少ない鮮明な画像が印刷できる。更に、光沢メディア上においては、優れた光沢性や定着性を実現できる。

[0016]

以下に本発明の水性インクの構成要素について説明する。

[0017]

<着色成分>

本発明の水性インクには、着色成分として、顔料を分散ポリマーで包含して水に分散可能にしかつ該分散ポリマーが 単独では水に不溶であるものからなる分散体を用いる。以下に、該分散体に含まれる顔料について、詳細に説明する

[0018]

(顔料)

本発明の水性インクに用いられる顔料としては、有機または無機顔料を好適に用いることができるが、特に以下に述べる顔料を用いると、印刷媒体種によらずに色再現性の良好な画像が得られるので好ましい。具体的には、黒色系としてはファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック(C. I. ピグメントブラック 7)類、またはアニリンブラック(C. I. ピグメントブラック 1)が、黄色系としては C. I. ピグメントイエロー 7 4、1 1 0、1 2 8、1 8 0 が、赤色系としては C. I. ピグメントレッド 1 2 2 (キナクリドンマゼンタ)、2 0 2、2 0 9、C. I. ピグメントバイオレット 1 9 が、青色系としては C. I. ピグメントブルー 1 5 (フタロシアニンブルー R)、1 5 : 1、1 5 : 2、1 5 : 3 (フタロシアニンブルー G)、1 5 : 4、1 5 : 6 (フタロシアニンブルー E)、1 6 が挙げられる。

[0019]

以上述べた顔料の添加量は、水性インク全量に対して $0.5\sim30$ 重量%の範囲が好ましい。より好ましくは $1\sim12$ 重量%の範囲である。顔料濃度が 0.5 重量%未満の添加量では印刷濃度が薄すぎて色再現性に関して所望の目的を達成できなくなり、また 30 重量%より多い添加量ではインクの粘度増加や粘度特性に構造粘性が生じ、インクジェットヘッドからのインクの吐出安定性が悪くなる傾向になる。

[0020]

また、顔料の粒径は分散安定性の観点から 5μ m以下が好ましく、より好ましくは 0.3μ m以下(300nm以下)、更に好ましくは $0.01 \sim 0.15 \mu$ m($10 \sim 150n$ m)の範囲である。

[0021]

分散方法は超音波分散、ビーズミル、サンドミル、ロールミルなどによる方法などの分散方法を用いることができる

[0022]

(分散ポリマー)

上述した顔料を含む着色成分として、本発明の水性インクでは分散体を含んでなる。その分散体は、前記の顔料を分散ポリマーで包含してそれを水中に分散可能とし、かつその分散ポリマーが単独では水に不溶であるものからなる。 以下に本発明の水性インクで用いる分散体に含まれる分散ポリマーについて述べる。

[0023]

本発明の水性インクにおける分散ポリマーは、単独では水に不溶で、後に実施例で述べる分散体の製造方法で用いる 有機溶剤 (好ましくはアセトンやメチルエチルケトン等の親水性有機溶剤) に可溶なポリマーであれば特に制限は無いが、そのポリマー構造として疎水性部分と親水性部分とを併せ持つことが好ましい。そしてその疎水性部分が少なくともアルキル基、シクロアルキル基または芳香環から選ばれた1種以上であることが好ましい。また親水性部分としては、少なくともカルボキシル基、スルホン酸基、ヒドロキシル基、アミノ基、アミド基またはそれらの塩基であることが好ましい。分散ポリマーが上述の構造を持つことで、疎水性部分で疎水的な顔料の表面に強固に吸着して顔料を包含できる。更に、親水性部分が水酸化ナトリウムやアンモニア等の塩基性化合物と共存することでそれらが解離して水になじむことができるため、水中で安定的に分散する分散体となることができる。

[0024]

このような分散ポリマーを構成する材料の具体例として二重結合を有するアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基あるいはアリル基を有するモノマーやオリゴマー類を用いることができる。

[0025]

上記の分散ポリマーを構成するモノマーとしては、具体的には、例えばスチレン、(lpha、2、3または4)-アルキ ルスチレン、(lpha、2、3または4)-アルコキシスチレン、3, 4 -ジメチルスチレン、lpha -フェニルスチレン、 ジビニルベンゼン、ビニルナフタレン、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、 ビスフェノールAまたはFのエチレンオキシド付加物のジ(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレ ート、ブチルメタクリレート、ジメチルアミノ(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート 、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルモルフォリ ン、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、メチ ル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、エチルヘキシル (メタ) アクリレート、その他アルキル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、エト キシ基、プロポキシ基、ブトキシ基のジエチレングリコールまたはポリエチレングリコールの(メタ)アクリレート 、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボニル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレ ート、その他含フッ素、含塩素、含珪素(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、マレイン酸アミド、(メ タ) アクリル酸等を用いることができる。また上記の一官能基モノマーの他に、分散ポリマー中に架橋構造を導入す る場合は(モノ、ジ、トリ、テトラ、ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオール 、1、5ーペンタンジオール、1、6-ヘキサンジオール、1、8-オクタンジオール及び1、10-デカンジオー ル等の(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリン(ジ、トリ)(メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ) アクリレ ート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等のアクリル基やメタクリル基を有する化合物を用いる ことができる。

[0026]

重合開始剤は過硫酸カリウムや過硫酸アンモニウムの他に、過硫酸水素やアゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベン ゾイル、過酸化ジブチル、過酢酸、クメンヒドロパーオキシド

、t-ブチルヒドロキシパーオキシド、パラメンタンヒドロキシパーオキシドなどラジカル重合に用いられる一般的な開始剤を用いることができる。

[0027]

本発明の水性インクで用いる分散ポリマーは、乳化重合で調製することもでき、その際には連鎖移動剤を用いることもできる。例えば、tードデシルメルカプタンの他にnードデシルメルカプタン、nーオクチルメルカプタン、キサントゲン類であるジメチルキサントゲンジスルフィド、ジイソブチルキサントゲンジスルフィド、あるいはジペンテン、インデン、1,4-シクロヘキサジエン、ジヒドロフラン、キサンテンなどが挙げられる。

[0028]

更に、本発明の水性インクは、前述の分散ポリマーが少なくとも重合性基を有する分散剤と共重合性モノマーとの共重合体であっても好適に用いることができる。ここで、重合性基を有する分散剤とは少なくとも疎水性部分、親水性部分及び重合性部分を有するもので、重合性部分はアクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基あるいはビニル基等であり、共重合性部分も同じくアクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基あるいはビニル基等になる。インクジェットプリンタ用の水性インクとしては粒径が比較的揃っていた方が目詰まりや吐出の安定性の観点から好ましいので、顔料を分散ポリマーで包含した分散体は、乳化重合または転相乳化法によって製造されることが好ましい。

[0029]

前述の顔料を分散ポリマーで包含した分散体は、重合性基を有する分散剤で該顔料を分散させた後、該分散剤と共重合可能なモノマーと重合開始剤を用いて水中で乳化重合されたものも好適に用いることができる。

[0030]

以上述べたように、着色成分として、顔料を上述の分散ポリマーにて包含した分散体を用いることによって、保存安定性に優れたインクジェット印刷に好適な水性インクとすることができる。また、前述の分散体を筆記具用インクにも好適に用いることができる。このような分散体を製造する方法としては、例えば、特開2001-247810号公報に記載の方法を用いることができる。詳細には後述する実施例にて記載する。

[0031]

<樹脂微粒子>

本発明の水性インクは、樹脂微粒子を含んでなる。その樹脂微粒子は、それを構成する成分に少なくとも天然樹脂及び/または天然樹脂誘導体が含まれる。天然樹脂及び/または天然樹脂誘導体としては、この範疇に入るものであれば特に限定されないが、普通紙・再生紙上での滲み・濃淡ムラの抑制、光沢メディア上での定着性・光沢性向上の観点から、ロジン樹脂、テルペン樹脂、シェラック樹脂及びこれらの誘導体から選ばれる少なくとも一種を含んでなることが好ましい。

[0032]

具体的にそれらを述べると、ロジン樹脂はマツ科植物から採取される樹脂酸の一種が重合したものを示す。その樹脂酸としてはアビエチン酸とその類縁体、例えばジヒドロアビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、無水アビエチン酸等の成分からなる混合物が好ましい。

[0033]

また、テルペン樹脂は、松の木より得られるテレピン油と柑橘類の皮より得られるオレンジオイルを精製・重合して得られる熱可塑性オリゴマーを示す。テレピン油は α ーピネン、 β ーピネン等を主成分とし、オレンジオイルはリモネン等を主成分とした混合物が好ましい。

[0034]

また、シェラック樹脂はラックカイガラ虫の分泌液から抽出された幾多の樹脂酸混合物の重合体であり、詳細にはアレウリチン酸、ジャラール酸、ラクシジャラール酸等がエステル結合して出来た樹脂が好ましい。

[0035]

本発明の水性インクに用いる樹脂微粒子は、以上述べた天然樹脂及び/または天然樹脂誘

導体のみで構成されていてもよいが、印刷画像の耐水性・定着性・光沢性に対して更に改善する目的で、合成樹脂を一部含んでいてもよい。具体的には、スチレン、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、エステル、アミド、イミド等を、上述した天然樹脂及び/または天然樹脂誘導体と共重合させるか、あるいはグラフト重合させることで含ませることができる。

[0036]

これら天然樹脂及び/または天然樹脂誘導体を含む樹脂微粒子のうち、ロジン樹脂系やシェラック樹脂系は、その樹脂分子内にカルボキシル基等の親水性官能基が存在しているため、水酸化ナトリウムやアンモニア等のアルカリ成分と共存させてそれらが解離することで、水中に安定的に溶解あるいは分散することができる。テルペン樹脂はその分子構造中に親水性を示す官能基が存在しないが、上述したように親水性官能基を持つ合成樹脂を共重合あるいはグラフト重合させることで、ロジン樹脂・シェラック樹脂と同様な形態で、水中に安定的に溶解あるいは分散することができる。従ってこのようにした形態で水性インク中に含ませることで、安定的に水性インク中で存在させることができる。その中で、普通紙・再生紙上での滲み・濃淡ムラの抑制や光沢メディア上での定着性・光沢性向上に対して有効な添加量と、インクジェットプリンタ用インクとしての特性(例えば、粘度、表面張力等)とを兼ね備えるには、これら天然樹脂及び/または天然樹脂誘導体を含む樹脂微粒子を分散形態で含むことが好ましい。

[0037]

本発明の水性インクに用いる樹脂微粒子は、以上述べた構成のものとして市販品を用いることも可能である。具体的 には、ロジン樹脂及び/またはそれの誘導体及び/またはそれを含んだものとして、スーパーエステルE-720、 スーパーエステルE-730-55、スーパーエステルE-650、スーパーエステルE-786-60、タマノル E-100、エマルジョンAM-1002、エマルジョンSE-50(以上全て商品名、特殊ロジンエステルエマル ジョン、荒川化学工業株式会社製)、スーパーエステルL、スーパーエステルA-18、スーパーエステルA-75 、スーパーエステルA-100、スーパーエステルA-115、スーパーエステルA-125、スーパーエステルT - 1 2 5 (以上全て商品名、特殊ロジンエステル、荒川化学工業株式会社製)、タマノル135、タマノル145、 タマノル340、タマノル350、タマノル351、タマノル352、タマノル353、タマノル354、タマノル 359、タマノル361、タマノル362、タマノル366、タマノル374、タマノル379、タマノル380、 タマノル381、タマノル384、タマノル387、タマノル388、タマノル392、タマノル394、タマノル 395、タマノル396、タマノル405、タマノル406、タマノル409、タマノル410、タマノル414、 タマノル415(以上全て商品名、ロジン変性フェノール樹脂、荒川化学工業株式会社製)、ロンヂスR、ロンヂス K-25、ロンヂスK-80、ロンヂスK-18 (以上全て商品名、ロジン誘導体、荒川化学工業株式会社製)、エ ステルガムAAG、エステルガムAAL、エステルガムA、エステルガムAAV、エステルガム105、エステルガ ムHS、エステルガムAT、エステルガムH、エステルガムHP、エステルガムHD、ペンセルA、ペンセルAD、 ペンセルAZ、ペンセルC、ペンセルD-125、ペンセルD-135、ペンセルD-160、ペンセルKK(以上 全て商品名、ロジンエステル系樹脂、荒川化学工業株式会社製)、パインクリスタルKR-85、パインクリスタル KR-612、パインクリスタルKR-614、パインクリスタルKE-100、パインクリスタルKE-311、 パインクリスタルKE-359、パインクリスタルKE-604、パインクリスタル30PX、パインクリスタルD -6011、パインクリスタルD-6154、パインクリスタルD-6240、パインクリスタルKM-1500、 パインクリスタルKM-1550(以上全て商品名、超淡色系ロジン誘導体、荒川化学工業株式会社製)、ハイロジ ン、ガムロジン、トールロジン(以上全て商品名、ロジン系樹脂、ヤスハラケミカル株式会社製)等が挙げられる。 また、テルペン樹脂及び/またはそれの誘導体及び/またはそれを含んだものとして、タマノル803L、タマノル 901 (以上全て商品名、テルペンフェノール樹脂、荒川化学工業株式会社製)、YSポリスター

2 1 3 0、YSポリスター2 1 1 5、YSポリスター2 1 0 0、YSポリスターU1 1 5、YSポリスターT 1 4 5 、YSポリスターT130、YSポリスターT115、YSポリスターT100、YSポリスターT80、YSポリ スターT30、YSポリスターS145、YSポリスターN125、マイティエースG150、マイティエースG1 25、マイティエースK125(以上全て商品名、テルペンフェノール共重合体、ヤスハラケミカル株式会社製)、 スタロン2130、ナノレットG1250(以上全て商品名、テルペンフェノール共重合体乳化物、ヤスハラケミカ ル株式会社製)、ナノレットR1050(商品名、芳香族変性テルペン樹脂乳化物、ヤスハラケミカル株式会社製) 、ラバーソフト#200、ラバーソフト#300(以上全て商品名、テルペン系樹脂、ヤスハラケミカル株式会社製)等が挙げられる。また、シェラック樹脂及び/またはそれの誘導体及び/またはそれを含んだものとして、GSN 、GSNハルス、2GSN、3GSN、GPN、GSFN、GS、GS-3、GST、BH、GSA、GSオレンジ -1、GSオレンジ-8、GSL(以上全て商品名、一般シェラック、株式会社岐阜セラック製造所製)、PEAR L-N811 (商品名、脱色シェラック、株式会社岐阜セラック製造所製)、GBN-D、GBN-DB、GBN-D-6、GBN、S-GB-D、F-GB-D、S-GB、F-GB、GBN-DF(以上全て商品名、白ラック、 株式会社岐阜セラック製造所製)、アクリスLT-48 (商品名、白ラック水溶液、株式会社岐阜セラック製造所製)、エマポリーGH、エマポリーGX(以上全て商品名、シェラック-スチレン系樹脂エマルジョン、株式会社岐阜 セラック製造所製)、エマポリーGY(商品名、シェラックー(メタ)アクリル酸エステル系樹脂エマルジョン、株 式会社岐阜セラック製造所製)、エマポリーDH-88(商品名、シェラック系樹脂エマルジョン、株式会社岐阜セ ラック製造所製)、エマポリーDH-89(商品名、シェラックーアクリル系樹脂エマルジョン、株式会社岐阜セラ ック製造所製)、エマポリーDH-90 (商品名、変性シェラック樹脂エマルジョン、株式会社岐阜セラック製造所 製)等が挙げられる。

[0038]

以上述べた天然樹脂及び/または天然樹脂誘導体を含む樹脂微粒子の水性インクへの添加量は、水性インク全量に対して固形分で $0.1 \sim 30$ 重量%が好ましく、 $0.5 \sim 15$ 重量%がより好ましい。0.1 重量%より少ないと、光沢メディア上における印刷画像に所望の定着性・光沢性を実現できない場合がある。反対に30 重量%より多いと、インクジェットヘッドのノズル面を濡らして安定した吐出を妨げたり、インク粘度が高くなりすぎてインクジェット用インクとしては不適当となる場合がある。

[0039]

以上述べた樹脂微粒子を用いることによって、普通紙や再生紙上においても滲みや濃淡ムラが少ない鮮明な画像が印刷できる。更に、光沢メディアにおいては、優れた光沢性や定着性が実現できる。

[0040]

<浸透剤>

本発明の水性インクは、その成分として浸透剤を含んでなる。本発明の水性インクに用いる浸透剤としては、アセチレングリコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、1,2-アルキレングリコール、一価アルコール類から選ばれる少なくとも1種が好適である。これらを添加することにより印刷物の乾燥性が向上し、連続して印刷しても前の印刷部分が次の印刷媒体の裏面に転写されることがなくなるため、特にインクジェット印刷方法にあっては高速印刷が可能となる。

[0041]

そして、本発明の水性インクは、その好ましい態様によれば、前述のアルキレングリコールモノアルキルエーテルが繰り返し単位 10 以下のアルキレングリコールであって、炭素数 $4\sim10$ のアルキルエーテルである。その中でも、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル及び/または(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテルであることが好ましい。また、前述の 1, 2-アルキレングリコールが 1, 2-ヘキサンジオール及

び/または1, 2 - ペンタンジオールであることが好ましい。更に、前記一価アルコール類が1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノール、2 - メチル- 1 - プロパノール、2 - メチル- 2 - プロパノール、1 - ペンタノール、2 - ペンタノール、3 - ペンタノールから選ばれる1 種以上であることが好ましい。

[0042]

また本発明の水性インクは、前述のジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテル、1,2-アルキレングリコール、及び一価アルコール類から選ばれた1種以上からなる物質の添加量が水性インク全量に対して0.5重量% ~ 30 重量%の範囲であることが好ましい。0.5重量%未満では浸透性向上の効果が低く印刷品質が向上しない。30重量%を超えると粘度上昇によりインクジェットヘッドでは吐出しにくくなるため使いづらく、またそれ以上添加しても印刷品質向上の効果がない。より好ましくは1重量% ~ 15 重量%の範囲である。

[0043]

また本発明の水性インクは、その好ましい態様によれば、前述のアセチレンアルコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤から選ばれた1種以上を水性インク全量に対して0.1重量%~5重量%の範囲で含む。5重量%を超えると印刷品質向上の効果が頭打ちであり、また粘度上昇によりインクジェットヘッドでは吐出しにくくなるため使いづらく、更にヘッドの先端にインクが付着しやすくなるためインクドットの飛翔が曲がって印刷が乱れやすくなる。0.1重量%未満では印刷品質向上の効果が低くなる。より好ましい添加量は0.15重量%~2重量%の範囲である。

[0044]

そして、本発明の水性インクは、その好ましい態様によれば、上記浸透剤として、少なくとも前述のアセチレンアルコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤から選ばれた1種以上と、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテル、1,2-アルキレングリコール及び一価アルコール類から選ばれた1種以上を同時に含む。アセチレングリコール及び/またはアセチレンアルコール系界面活性剤とジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテル、(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテル、1,2-アルキレングリコール及び一価アルコール類から選ばれた1種以上は同時に用いる方が印刷品質向上の面で有利である。

[0045]

そして、本発明の水性インクは、前述のアセチレンアルコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤から選ばれた1種以上が水性インク全量に対して0.01重量%0.5重量%の範囲であり、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテル、1,2ーアルキレングリコール及び一価アルコール類から選ばれた1種以上が1重量%以上であることが好ましい。アセチレンアルコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤から選ばれた1種以上は少量で浸透性を向上させる効果がある。従って、0.5重量%以下であり、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテル、1,2ーアルキレングリコール及び一価アルコール類から選ばれた1種以上は1重量%以上であることで印刷品質が更に向上する。

[0046]

本発明の水性インクは、前述の1, 2-アルキレングリコールが炭素数 $4\sim1$ 0の1, 2-アルキレングリコールであり、水性インク全量に対する添加量が10重量%以下であることが好ましい。10重量%を超えると粘度上昇によりインクジェットヘッドでは吐出しにくくなるため使いづらく、それ以上添加しても印刷品質向上の効果がない。しかし、筆記具用としてはこれに限定されない。より好ましくは1重量% ~8 重量%の範囲である。また、炭素数が4未満であると上記範囲より多く添加しても浸透性向上の効果が得られにくく、炭素数が10を超えると水溶性が低いので本発明のような水性インクには使用しづ

らい。

[0047]

前述の1,2-アルキレングリコールのうち、本発明の水性インクに特に好適に用いられるものとしては1,2-ペンタンジオールまたは1,2-ペキサンジオールである。1,2-ペンタンジオールの添加量は、水性インク全量に対して3重量%~10重量%の範囲が好ましい。3重量%未満であると浸透性向上の効果が低く、そのため印刷画像に滲みの発生が多い。反対に10重量%を超えると粘度が高くなりインクジェットヘッドでは吐出しにくくなるため使いづらい。1,2-ペキサンジオールの添加量は水性インク全量に対して0.5重量%~10重量%が好ましい。0.5重量%未満であると浸透性向上の効果が低く、そのため印刷画像の滲みが多い。反対に10重量%を超えると粘度が高くなりインクジェットヘッドでは吐出しにくくなるため使いづらい。

[0048]

また、前述の一価アルコール類のうち、本発明の水性インクに特に好適に用いられるものとしては1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2- メチルー1-プロパノール、2- メチルー2-プロパノール、2- メチルー2-プロパノール、2- メチルー2-プロパノール、2- メチルー2-プロパノール、2- メチルー2-プロパノール、2- ペンタノール、3-ペンタノールである。これら一価アルコール類の添加量は、水性インク全量に対して1 重量%~1 0 重量%の範囲が好ましい。1 重量%未満であると浸透性向上の効果が低く、そのため印刷画像に滲みの発生が多い。反対に1 0 重量%を超えると粘度が高くなりインクジェットヘッドでは吐出しにくくなるため使いづらい。

[0049]

本発明の水性インクは、前述のアセチレングリコール及び/またはアセチレンアルコール系界面活性剤の添加量が0.5重量%以上のときはその1,2-アルキレングリコールとの重量比が1:0~1:50の範囲であることが好ましい。この範囲内であれば普通紙及び光沢系メディア上でも、滲みの少ない印刷品質に優れた画像が得られるので好ましい。1,2-アルキレングリコールがアセチレングリコール及び/またはアセチレンアルコール系界面活性剤の50倍を超えると印刷品質の向上効果が頭打ちでありそれ以上添加しても効果が低く、逆に粘度上昇の弊害を生じる

[0050]

そして、本発明の水性インクは、更に前述の(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテルを10重量%以下含む ことが好ましい。10重量%を超えると印刷品質向上の効果が頭打ちであり、逆に粘度上昇の弊害と水溶性が低いの で溶解助剤の添加が必要になってくる。より好ましくは0.5重量%~5重量%の範囲である。

[0051]

本発明の水性インクは、前述のアセチレングリコール及び/またはアセチレンアルコール系界面活性剤と(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテルの重量比が $1:0\sim1:10$ の範囲であることが好ましい。(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテルがアセチレングリコール及び/またはアセチレンアルコール系界面活性剤の10倍を超えると印刷品質の向上効果が頭打ちでありそれ以上添加しても効果が低く、逆に粘度上昇の弊害を生じる。

[0052]

本発明の水性インクは、前述のジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテルを20重量%以下含むことが好ましい。ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテルとはジエチレングリコールモノブチルエーテル(以下、 "DEGmBE"と記載する場合がある)及び/またはトリエチレングリコールモノブチルエーテル(以下、 "TEGmBE"と記載する場合がある)を示すが、印刷品質改良のための浸透性の必要レベルとして、20重量%以下の添加が好ましい。20重量%を超えると印刷品質向上の効果が頭打ちであり、逆に粘度上昇の弊害が生じる。より好ましくは0.5重量%~15重量%の範囲である。

[0053]

本発明の水性インクは、前述のアセチレングリコール及び/またはアセチレンアルコール

系界面活性剤の添加量が0.5重量%以上であり、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテルとの重量比が $1:0\sim1:10$ の範囲であることが好ましい。ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテルをアセチレングリコール及び/またはアセチレンアルコール系界面活性剤の10倍まで添加することが印刷品質の観点から好ましい。ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテルはアセチレングリコール系の界面活性剤の溶解性を向上させることと印刷品質の向上に役立つが、10倍を超える添加量ではそれらの効果が頭打ちになるのでインクジェット用水性インクとしては使用しにくくなる。

[0054]

本発明の水性インクは、前述のアセチレングリコール及び/またはアセチレンアルコール系界面活性剤の添加量が0. 5重量%以上であり、一価アルコール類との重量比が $1:0\sim1:10$ の範囲であることが好ましい。一価アルコール類をアセチレングリコール及び/またはアセチレンアルコール系界面活性剤の10倍まで添加することが印刷品質の観点から好ましい。一価アルコール類はアセチレングリコール系の界面活性剤の溶解性を向上させることと印刷品質の向上に役立つが、10倍を超える添加量ではそれらの効果が頭打ちになるのでインクジェット用水性インクとしては使用しにくくなる。

[0055]

<保湿剤>

本発明の水性インクは、その成分として保湿剤を含んでなる。保湿剤とは、インクジェットのノズル先端や筆記具のペン先で乾燥を抑えるために必要なものであり、そのような特性を示すものとしては、水溶性・高沸点低揮発性の多価アルコール類、含窒素有機溶剤、含硫黄有機溶剤、糖類などが好ましい。

[0056]

多価アルコール類の具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、分子量2,000以下のポリエチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、イソブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、グリセリン、メソエリスリトール、ペンタエリスリトール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどが挙げられる。

[0057]

また、含窒素有機溶剤の具体例としては、2-ピロリドン、N-メチルー2-ピロリドン、1, 3-ジメチルー2-イミダゾリジノンなどが挙げられる。

[0058]

[0059]

また、含硫黄有機溶剤の具体例としては、2,2'-チオジエタノール、チオジグリコールなどが挙げられる。

更に、糖類としては単糖類及び多糖類があり、その具体例としてはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ラクトース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトース、マルトース、セロビオース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース等の他にアルギン酸及びその塩、シクロデキストリン類、セルロース類を用いることができる。

[0060]

以上述べた保湿剤の水性インク全量に対する添加量は0.05重量%~30重量%の範囲が好ましい。0.05重量%未満ではインクがヘッドのノズル先端で乾燥して詰まる目詰まり現象を回復させる効果は少なく、30重量%を超えるとインクの粘度が上昇して適切な印刷ができなくなる。より好ましい添加量は3~20重量%の範囲である。糖類のアルギン酸及びその塩、シクロデキストリン類、セルロース類はインクにしたときの粘度が高くなり過ぎない程度の添加量にする必要がある。

[0061]

<その他の添加剤>

本発明の水性インクは、上述した着色成分(分散体)、浸透剤、保湿剤、水を少なくとも含んでなるが、その他に放置安定性の確保、インク吐出ヘッドからの安定吐出達成等の目的で溶解助剤、浸透制御剤、粘度調整剤、pH調整剤、酸化防止剤、防黴剤、腐食防止剤、分散に影響を与える金属イオンを捕獲するためのキレート剤等種々の添加剤を添加する場合がある。以下、それらを例示する。

[0062]

溶解助剤及び/あるいは浸透制御剤としては、水と相溶性を有し、インクに含まれる水溶性の低いグリコールエーテ ル類やインク成分の溶解性を向上させ、更に普通紙・再生紙や光沢メディア等の印刷媒体に対する浸透性を適宜制御 させ、あるいはノズル先端やペン先の目詰まりを防止するために用いることのできるものとして、本発明の水性イン クに以下のものを含ませることができる。具体的には、エタノール、メタノール、ブタノール、プロパノール、イソ プロパノールなどの炭素数1~4のアルキルアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリ コールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセ テート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコ ールモノー n ープロピルエーテル、エチレングリコールモノー i s o ープロピルエーテル、ジエチレングリコールモ ノーiso-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノー n ーブチルエーテル、エチレングリコールモノー t ーブチルエーテ ル、ジエチレングリコールモノーt-ブチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール、プロピレングリコー ルモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノー t -ブチルエーテ ル、プロピレングリコールモノーnープロピルエーテル、プロピレングリコールモノー i s o ープロピルエーテル、 ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコー ルモノーn-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノーiso-プロピルエーテル、プロピレングリコール モノーn-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテルなどのグリコールエーテル類、ホル ムアミド、アセトアミド、ジメチルスルホキシド、ソルビット、ソルビタン、アセチン、ジアセチン、トリアセチン 、スルホランなどがあり、これらを適宜選択して使用することができる。

[0063]

また、本発明の水性インクには更に普通紙・再生紙や光沢メディア等の印刷媒体への浸透性を制御するため、他の界面活性剤を添加することも可能である。添加する界面活性剤は前述したアセチレングリコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤あるいはシリコン系界面活性剤である浸透性界面活性剤が好ましいが、それ以外でも必要に応じて用いることができる。その例としては、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤などが挙げられる。両性界面活性剤としてはラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2ーアルキルーNーカルボキシメチルーNーヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ポリオクチルポリアミノエチルグリシンその他イミダゾリン誘導体などがある。非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、パリオキシエチレンがステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、パリオキシエチレンステアレートなどのエステル系、その他フッ素アルキルエステル、パーフルオロアルキルカルボン酸塩などの含フッ素系界面活性剤などがある。

[0064]

また、pH調整剤、溶解助剤あるいは酸化防止剤としてモノエタノールアミン、ジエタノ

ールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、モルホリンなどのアミン類及びそれらの変成物、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化アンモニウム、4級アンモニウム水酸化物(テトラメチルアンモニウムなど)などの無機塩類、炭酸(水素)カリウム、炭酸(水素)ナトリウム、炭酸(水素)リチウムなどの炭酸塩類その他燐酸塩など、あるいは尿素、チオ尿素、テトラメチル尿素などの尿素類、アロハネート、メチルアロハネートなどのアロハネート類、ビウレット、ジメチルビウレット、テトラメチルビウレットなどのビウレット類など、L-アスコルビン酸及びその塩などを用いることができる。また、市販の酸化防止剤、紫外線吸収剤なども用いることができる。その例としてはチバガイギー社製のTinuvin328、900、1130、384、292、123、144、622、770、292、Irgacor252、153、Irganox1010、1076、1035、MD1024など、あるいはランタニドの酸化物などがある。

[0065]

更に、粘度調整剤としては、アルギン酸類、ポリビニルアルコール、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメ チルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸塩、ポリビニルピロリドン、ア ラビアゴムスターチなどを用いることができる。

[0066]

(作用)

本発明者は、従前より普通紙や再生紙等と、光沢紙や光沢フィルム等の光沢メディアのいずれにも、鮮明な印刷画像 を実現できるインクジェット印刷用インクを鋭意検討してきた。従来から、インクジェット印刷には着色成分として 水溶性染料を用いたインクが多く使用されている。このインクで印刷した場合、普通紙・再生紙上の印刷では滲み・ 濃淡ムラ等の印刷品質、耐水性・耐光性等の印刷物堅牢性が課題として挙げられていた。本発明者はこれら課題の解 決を目指し、種々検討してきた結果、インクの着色成分として顔料を用いることが必要不可欠であるとの結論を得た 。しかし従来検討されてきた水性顔料インクは、従来の水溶性染料インクによる印刷物と比較して印刷物堅牢性の向 上はあるものの、特に普通紙・再生紙上での印刷品質の向上の点ではあまり効果がなかった。普通紙・再生紙には万 年筆等のインクの滲みを抑えるため、"サイズ剤"と呼ばれる薬剤が塗布・添加されている。この"サイズ剤"は普 通紙・再生紙の主要構成材料であるセルロース繊維と比較して疎水性を示す。従来の水性顔料インクには、その顔料 粒子を分散させるために分散剤として親水性に富む水溶性樹脂や分散性界面活性剤を用いた顔料分散体を用いていた 。そのため従来の水性顔料インクではその"サイズ剤"が多く存在している部分で弾かれてしまい、それに付随して 顔料も流れてしまうため、普通紙・再生紙上において滲みや濃淡のムラが発生してしまう場合があり、これが印刷品 質劣化の要因となっていた。そこで、本発明者は更に検討を重ね、普通紙・再生紙上での滲み・濃淡ムラに対して、 顔料を分散ポリマーで包含して水に分散可能にしかつ該分散ポリマーが単独では水に不溶であるものからなる分散体 を着色成分とすることで劇的に効果があることを確認した。この分散ポリマーは、従来の顔料分散体の分散剤として 用いられている水溶性樹脂や分散性界面活性剤と比較して疎水性に富んでいる。そのため、"サイズ剤"が多く存在 している部分においても弾かれることなく均一に分散体が付着するため、滲みや濃淡ムラの少ない画像が得られる。 また、この分散ポリマーは、セルロース繊維に対してもその疎水性のために、比較的表面に付着する。そのため、分 散ポリマー内部に存在している顔料が普通紙・再生紙表面に多く存在することとなり、印刷濃度・発色性が向上する という効果もあることを確認した。

[0067]

しかし、光沢メディアにおいては、その疎水性が逆に問題となってしまった。すなわち、光沢メディアの種類によってはその表面に分散体粒子が多く存在することとなり、印刷物の定着性・光沢性が満足いくものとならない場合があった。本発明者は、普通紙・再生紙

上での印刷品質(滲みや濃淡ムラ)を劣化させずに光沢メディア上での印刷品質(定着性・光沢性)を向上させることを目指して種々検討した結果、水性インク中に天然樹脂及び/または天然樹脂誘導体を主成分とする樹脂微粒子を添加することで達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0068]

本発明の水性インクに含まれる樹脂微粒子は、その主成分として天然樹脂及び/または天然樹脂誘導体を含んでなる。これらを含むことで上記の目的が達成できる理由は詳細には不明であるが、本発明の水性インクに用いる分散体の分散ポリマーが本来所持している機能、すなわち普通紙・再生紙や光沢メディア表面に均一にしかも多く存在する機能、をこの樹脂微粒子も所持しており、特に光沢メディア上では分散体粒子表面・粒子間に存在して皮膜化することで、印刷画像の定着性・光沢性を向上させるものと推定している。

[0069]

【実施例】

次に本発明を実施例等によりさらに詳しく説明する。

本発明において示す着色成分としての分散体の例として、以下の実施例及び比較例では一部の有機または無機顔料を用いた場合について述べているが、これらに限定されず本発明に好適な顔料として例示した有機・無機顔料を用いることができる。<>中にそれぞれの平均粒径をnm(ナノメートル)単位で示す。また、平均粒径は20 Cにおける値であり、粒度分布計(商品名;ELS-800、大塚電子株式会社製)で測定した。

[0070]

また、本発明の水性インクに用いる着色成分としての分散体においては、以下に例示した実験例の他に、顔料を反応性分散剤で分散し、次いで水中で触媒の存在下で乳化重合を行なうことによって得ることもできる。

[0071]

(ブラック分散体1の製造)

ブラック分散体 1 は、着色剤としてカーボンブラックであるモナーク880(商品名、Cabot Corporation製)を用いた。攪拌機、温度計、還流管及び滴下ロートを備えた反応容器を窒素置換した後、スチレン30重量部、 α -メチルスチレン10重量部、ブチルメタクリレート15重量部、ラウリルメタクリレート10重量部、アクリル酸2重量部、t-ドデシルメルカプタン0.3重量部を入れて70℃に加熱し、別に用意したスチレン150重量部、アクリル酸15重量部、ブチルメタクリレート50重量部、t-ドデシルメルカプタン1重量部、メチルエチルケトン20重量部及びアゾビスイソブチロニトリル3重量部を滴下ロートに入れて4時間かけて反応容器に滴下しながら分散ポリマーを重合反応させた。次に、反応容器にメチルエチルケトンを添加して50重量%濃度の分散ポリマー溶液を作成した。

上記分散ポリマー溶液 40 重量部とカーボンブラックであるモナーク880(商品名、Cabot Corporation製)30 重量部、0.1 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液100 重量部、メチルエチルケトン30 重量部を混合し、ホモジナイザーで30 分攪拌した。その後、イオン交換水を300 重量部添加して、更に1時間攪拌した。そして、ロータリーエバポレーターを用いてメチルエチルケトンの全量と水の一部を留去して、0.1 mol/Lの水酸化ナトリウムで中和してp H9 に調整してから0.3 μ mのメンブレンフィルターで濾過して固形分(分散ポリマーとカーボンブラック)が20 重量%のブラック分散体1とした。

[0072]

(ブラック分散体2の製造)

ブラック分散体 2 は、着色剤としてカーボンブラックであるラーベンC(商品名、コロンビアカーボン株式会社製、C. I. ピグメントブラック 7)を 2 0 部用いた他は、ブラック分散体 1 の製造と同様な組成と方法にて製造した。

(ブラック分散体3の製造)

ブラック分散体3は、着色剤としてカーボンブラックであるピグメントブラックA(商品

(16)

名、BASF Corporation製、C. I. ピグメントブラック1)を46.7重量部用いた他は、ブラック分散体1の製造と同様な組成と方法にて製造した。

[0073]

(イエロー分散体1の製造)

イエロー分散体 1 は、着色剤として C. I. ピグメントイエロー 1 8 0 を 3 0 重量部用いた他は、ブラック分散体 1 の製造と同様な組成と方法にて製造した。

[0074]

(イエロー分散液2の製造)

イエロー分散体 2 は、着色剤として C. I. ピグメントイエロー 7 4 (不溶性モノアゾ顔料)を 4 6. 7 重量部用いた他は、ブラック分散体 1 の製造と同様な組成と方法にて製造した。

[0075]

(イエロー分散体3の製造)

イエロー分散体3は、着色剤としてC. I. ピグメントイエロー128 (縮合アゾ顔料) を80重量部用いた他は、ブラック分散体1の製造と同様な組成と方法にて製造した。

[0076]

(マゼンタ分散体1の製造)

マゼンタ分散体 1 は、着色剤として C. I. ピグメントバイオレット 1 9 (キナクリドン顔料) を 3 0 重量部用いた他は、ブラック分散体 1 の製造と同様な組成と方法にて製造した。

[0077]

(マゼンタ分散体2の製造)

マゼンタ分散体 2 は、着色剤として C. I. ピグメントレッド 2 0 2 (キナクリドン顔料)を 4 6. 7 重量部用いた他は、ブラック分散体 1 の製造と同様な組成と方法にて製造した。

[0078]

(マゼンタ分散体3の製造)

マゼンタ分散体 3 は、着色剤としてC. I. ピグメントレッド 1 2 2 (ジメチルキナクリドン顔料) を 8 0 重量部用いた他は、ブラック分散体 1 の製造と同様な組成と方法にて製造した。

[0079]

(シアン分散体1の製造)

シアン分散体 1 は、着色剤として C. I. ピグメントブルー 1 5 : 3 (銅フタロシアニン顔料) を 3 0 重量部用いた他は、ブラック分散体 1 の製造と同様な組成と方法にて製造した。

[0800]

(シアン分散体2の製造)

シアン分散体 2 は、着色剤として C. I. ピグメントブルー 1 5 : 4 (銅フタロシアニン顔料) を 2 0 重量部用いた他は、ブラック分散体 1 の製造と同様な組成と方法にて製造した。

[0081]

(シアン分散体3の製造)

シアン分散体 3 は、着色剤としてC. I. ピグメントブルー1 6 (無金属フタロシアニン顔料)を1 3 . 3 重量部用いた他は、ブラック分散体1 の製造と同様な組成と方法にて製造した。

[0082]

(水性インクの調製例)

以下具体的に、本発明の水性インクに好適なインク組成の例を示す。以下の組成例中の添加量は全て重量%で示してあるが、着色成分(分散体)についてはその固形分について示す。<>は以下の各実施例、比較例で得た水性インクを、顔料濃度が $0.001\sim0.0$

(17)

1重量%(顔料により測定時の最適濃度が若干異なるため)になるように、イオン交換水で希釈し、その分散粒子の "20℃における平均粒径"を、粒度分布計(商品名;ELS-800、大塚電子株式会社製)で測定した値をnm 単位で示す。なお、本実施例中の残量の水と示す中にはインクの腐食防止のためプロキセルXL-2を0.05重量%、インクジェットヘッド部材の腐食防止のためベンゾトリアゾールを0.02重量%、インク系中の金属イオンの影響を低減するためにEDTA・2Na塩を0.04重量%それぞれイオン交換水に添加したものを用いた。

[0083]

(組成例1:ブラックインク1<105>)

[分散体]

ブラック分散体1(固形分として);10.0

[樹脂微粒子]

エマポリーDH-88 (固形分として);1.0

〔浸透剤〕

DEGmBE: 2. 0

オルフィンE1010;1.0

オルフィンSTG; 0. 2

1, 2-ペンタンジオール; 2. 0

〔保湿剤〕

グリセリン;8.0

テトラエチレングリコール:2.0

2-ピロリドン; 2.0

〔水〕

超純水:残量

なお、上記組成中、樹脂微粒子であるエマポリーDH-88はシェラックを主成分とした樹脂エマルジョン(商品名、株式会社岐阜セラック製造所製)を、浸透剤であるDEGmBEはジエチレングリコールモノブチルエーテルを、同じく浸透剤であるオルフィンE1010及びオルフィンSTGはアセチレングリコール系界面活性剤(いずれも商品名、日信化学工業株式会社製)を示す。

[0084]

(組成例2:ブラックインク2<100>)

[分散体]

ブラック分散体2(固形分として);10.0

〔樹脂微粒子〕

ナノレットR1050(固形分として):5.0

〔浸透剤〕

オルフィンSTG; 0.5

2-ブタノール;5.0

[保湿剤]

グリセリン;7.0

テトラエチレングリコール:5.0

〔その他添加剤〕

トリエタノールアミン; 0.3

〔水〕

超純水;残量

なお、上記組成中、樹脂微粒子であるナノレットR1050は芳香族変性テルペン樹脂乳化品(商品名、ヤスハラケミカル株式会社製)を、浸透剤であるサーフィノール465はアセチレングリコール系界面活性剤(商品名、Air Products and Chemicals inc.製)を示す。

[0085]

(18)

(組成例3:ブラックインク3<110>)

[分散体]

ブラック分散体3(固形分として);5.0

〔樹脂微粒子〕

スーパーエステルE-720 (固形分として);1.0

[浸透剤]

サーフィノール61;0.5

DPGmBE; 3. 0

1,5-ペンタンジオール;5.0

〔保湿剤〕

マルトース;3.0

チオジグリコール;7.0

〔その他添加剤〕

水酸化ナトリウム; 0.01

[水]

超純水;残量

なお、上記組成中、樹脂微粒子であるスーパーエステルE-720は特殊ロジンエステルエマルジョン(商品名、荒川化学工業株式会社製)を、浸透剤であるサーフィノール61はアセチレンアルコール系界面活性剤(商品名、Air Products and Chemicals inc. 製)を、同じく浸透剤であるDPGmBEはジプロピレングリコールモノブチルエーテルを示す。

[0086]

(組成例4:イエローインク1<90>)

〔分散体〕

イエロー分散体1(固形分として);13.0

〔樹脂微粒子〕

スタロン2130 (固形分として);5.0

[浸透剤]

サーフィノール465;1.0

サーフィノール61;0.3

DPGmBE; 10. 0

〔保湿剤〕

ジエチレングリコール;5.0

2-ピロリドン; 1.0

グリセリン;5.0

〔水〕

超純水;残量

なお、上記組成中、樹脂微粒子であるスタロン2130はテルペン-フェノール共重合体乳化物(商品名、ヤスハラケミカル株式会社製)を、浸透剤であるサーフィノール465はアセチレングリコール系界面活性剤(商品名、Air Products and Chemicals inc.製)を、同じく浸透剤であるサーフィノール61はアセチレンアルコール系界面活性剤(商品名、Air Products and Chemicals inc.製)を、同じく浸透剤であるDPGmBEはジプロピレングリコールモノブチルエーテルを示す。

[0087]

(組成例5:イエローインク2<90>)

〔分散体〕

イエロー分散体2(固形分として);8.0

[樹脂微粒子]

エマルジョンAM-1002 (固形分として); 2.0

```
〔浸透剤〕
```

オルフィンSTG; 0.5

TEGmBE; 1. 0

1, 2-ヘキサンジオール; 3.0

〔保湿剤〕

2-ピロリドン; 2. 0

トリメチロールプロパン:8.0

グリセリン:15.0

〔その他添加剤〕

モノエタノールアミン;3.0

[水]

超純水;残量

なお、上記組成中、樹脂微粒子であるエマルジョンAM-1002は特殊ロジンエステルエマルジョン(商品名、荒川化学工業株式会社製)を、浸透剤であるオルフィンSTGはアセチレングリコール系界面活性剤(商品名、日信化学工業株式会社製)を、同じく浸透剤であるTEGmBEはトリエチレングリコールモノブチルエーテルを示す。

[0088]

(組成例6:イエローインク3<100>)

[分散体]

イエロー分散体3(固形分として);10.0

〔樹脂微粒子〕

アクリスLT-48 (固形分として);0.2

〔浸透剤〕

DEGmBE; 5. 0

DPGmBE; 5. 0

[保湿剤]

エチレングリコール; 2.0

2-ピロリドン;1.0

トリメチロールプロパン;10.0

グリセリン;5.0

(水)

超純水:残量

なお、上記組成中、樹脂微粒子であるアクリスLT-48はシェラック-アンモニア水溶液(商品名、株式会社岐阜セラック製造所製)を、浸透剤であるDEGmBEはジエチレングリコールモノブチルエーテルを、同じく浸透剤であるDPGmBEはジプロピレングリコールモノブチルエーテルを示す。

[0089]

(組成例7:マゼンタインク1<110>)

〔分散体〕

マゼンタ分散体1(固形分として);8.0

〔樹脂微粒子〕

ナノレットG1250 (固形分として);8.0

〔浸透剤〕

1, 2-ヘキサンジオール; 5.0

DEGmBE; 5. 0

2-プロパノール:3.0

〔保湿剤〕

ジエチレングリコール:5.0

グリセリン;10.0

尿素; 2.0

(20)

〔その他添加剤〕

トリエタノールアミン; 1.0

[水]

超純水:残量

なお、上記組成中、樹脂微粒子であるナノレットG 1 2 5 0 はテルペン-フェノール共重合体乳化物(商品名、ヤスハラケミカル株式会社製)を、浸透剤であるD E G m B E はジエチレングリコールモノブチルエーテルを示す。

[0090]

(組成例8:マゼンタインク2<100>)

〔分散体〕

マゼンタ分散体2(固形分として):10.0

[樹脂微粒子]

スーパーエステルE-730-55 (固形分として);1.5

[浸透剤]

サーフィノール61;1.0

[保湿剤]

トリメチロールエタン;8.0

1. 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン; 2. 0

トリエチレングリコール;10.0

〔その他添加剤〕

28%アンモニア水; 0.5

〔水〕

超純水:残量

なお、上記組成中、樹脂微粒子であるスーパーエステルE-730-55は特殊ロジンエステルエマルジョン(商品名、荒川化学工業株式会社製)を、浸透剤であるサーフィノール61はアセチレンアルコール系界面活性剤(商品名、Air Products and Chemicals inc.製)を示す。

[0091]

(組成例9:マゼンタインク3<135>)

〔分散体〕

マゼンタ分散体3(固形分として);7.5

〔樹脂微粒子〕

エマポリーDH-89 (固形分として);1.0

〔浸透剤〕

オルフィンE1010;0.1

オルフィンSTG; 0.5

TEGmBE; 1. 0

1. 2-ヘキサンジオール; 2. 5

[保湿剤]

トリエチレングリコール; 2.0

2-ピロリドン; 4.0

トリメチロールプロパン; 6.0

グリセリン;12.0

〔その他添加剤〕

水酸化ナトリウム; 0.01

〔水〕

超純水;残量

なお、上記組成中、樹脂微粒子であるエマポリーDH-89はシェラック-アクリル酸混合物エマルジョン(商品名、株式会社岐阜セラック製造所製)を、浸透剤であるオルフィンE1010及びオルフィンSTGはアセチレングリコール系界面活性剤(いずれも商品

(21)

名、日信化学工業株式会社製)を、同じく浸透剤であるTEGmBEはトリエチレングリコールモノブチルエーテルを示す。

[0092]

(組成例10:シアンインク1<100>)

[分散体]

シアン分散体1(固形分として);6.0

〔樹脂微粒子〕

エマルジョンSE-50(固形分として);3.0

〔浸透剤〕

2-ペンタノール;10.0

1-ブタノール; 2.0

〔保湿剤〕

ジエチレングリコール; 3.0

N-メチル-2-ピロリドン; 1. 0

グリセリン:10.0

〔その他添加剤〕

トリエタノールアミン; 0.3

[水]

超純水;残量

なお、上記組成中、樹脂微粒子であるエマルジョンSE-50は特殊ロジンエステルエマルジョン(商品名、荒川化学工業株式会社製)を、浸透剤であるDEGmBEはジエチレングリコールモノブチルエーテルを示す。

(組成例11:シアンインク2<120>)

〔分散体〕

シアン分散体2(固形分として);8.0

〔樹脂微粒子〕

エマポリーDH-90(固形分として);2.0

〔浸透剤〕

サーフィノール465;0.5

オルフィンSTG; 0. 3

TEGmBE; 1. 0

1, 2-ヘキサンジオール; 3. 0

〔保湿剤〕

グリセリン;17.0

トリエチレングリコール; 2.0

2-ピロリドン; 2. 0

〔水〕

超純水:残量

なお、上記組成中、樹脂微粒子であるエマポリーDH-90はシェラックエマルジョン(商品名、株式会社岐阜セラック製造所製)を、浸透剤であるサーフィノール465はアセチレングリコール系界面活性剤(商品名、Air Products and Chemicals inc.製)を、同じく浸透剤であるオルフィンSTGはアセチレングリコール系界面活性剤(商品名、日信化学工業株式会社製)を、同じく浸透剤であるTEGmBEはトリエチレングリコールモノブチルエーテルを示す。

[0093]

(組成例12:シアンインク3<95>)

〔分散体〕

シアン分散体3(固形分として);10.0

[樹脂微粒子]

パインクリルタルKR-614;5.0

(22)

[浸透剤]

サーフィノール61;0.5

PGmBE; 5. 0

〔保湿剤〕

フルクトース;5.0

1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン;2.0

テトラエチレングリコール;10.0

〔その他添加剤〕

水酸化カリウム; 1.0

トリエタノールアミン: 1.0

〔水〕

超純水;残量

なお、上記組成中、樹脂微粒子であるパインクリルタルKR-614はロジン誘導体(商品名、荒川化学工業株式会社製)を、浸透剤であるサーフィノール61はアセチレンアルコール系界面活性剤(商品名、Air Products and Chemicals inc. 製)を、同じく浸透剤であるPGmBEはプロピレングリコールモノブチルエーテルを示す。

[0094]

(比較例)

(比較例1:ブラックインク4の調製)

本比較例1では、樹脂微粒子であるエマポリーDH-88(商品名、株式会社岐阜セラック製造所製)を用いずに超純水に置き換えた他は、組成例1と同様な組成にて、ブラックインク4を調製した。具体的な組成を以下に示す。

(ブラックインク4<110>)

〔分散体〕

ブラック分散体1(固形分として);10.0

〔浸透剤〕

DEGmBE; 2. 0

オルフィンE1010;1.0

オルフィンSTG; 0. 2

1, 2-ペンタンジオール; 2.0

〔保湿剤〕

グリセリン;8.0

テトラエチレングリコール;2.0

2-ピロリドン; 2. 0

(水)

超純水;残量

なお、上記組成中、浸透剤であるDEGmBEはジエチレングリコールモノブチルエーテルを、同じく浸透剤であるオルフィンE1010及びオルフィンSTGはアセチレングリコール系界面活性剤(いずれも商品名、日信化学工業株式会社製)を示す。

[0095]

<水性インクの評価>

(▲1▼普通紙・再生紙上での印刷品質の評価)

(23)

pose 4024(商品名、Xerox Corporation製)を、再生紙として $\Delta2$ VXerox R(商品名、富士ゼロックス オフィスサプライ株式会社製)を用い、評価は目視で行なった。以下に評価判断基準を示す。また、評価結果は表1に示した。なお、表1中の印刷媒体種に示した丸数字は上記の普通紙・再生紙の名称に付した丸数字と同一である。

〔文字品質〕

評価A:全てのポイントの文字において、滲みがわからない。

[0096]

評価B:5ポイント以下の文字で、わずかに滲みが認められる(実用レベル)。

[0097]

評価C:滲みのため、5ポイント以下の文字が太く見える。

[0098]

評価D:滲みが著しく、5ポイント以下の文字が判別できない。

〔塗りつぶし画像品質〕

評価A:全ての塗りつぶし画像において、ほとんど濃淡ムラが認められない。

[0099]

評価B:塗りつぶし密度100%画像でわずかに濃淡ムラが認められるが、実用上問題ないレベル。

[0100]

評価C:塗りつぶし密度50%以上の画像で濃淡ムラが認められる。

[0101]

評価D:全ての塗りつぶし画像で濃淡ムラが認められる。

【0102】 【表1】

①普通紙・再生紙上での印刷品質の評価結果

[文字品質]

rn ed		実施例													
印刷 ブラッ	ックイ	ンク	イエ	D	インク	マセ	マゼンタインク			アンイ	ンク	ブラック			
媒体種	1	2	3	1	2	3	1 2 3 1 2 3				3	インク4			
①	А	Α	Α	Α	А	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α		
2	Α	A A A A A A A A A A A A A A A A A A A									Α				

[塗りつぶし画像品質]

印刷媒体種						実別	6例						比較例
	ブラ	ックイ	ンク	イエ	D /	(ンク	マセ	マゼンタインク			アンイ	ブラック	
	1	2	3	1	1 2 3			1 2 3		1 2 3			インク4
1	Α	Α	Α	Α	А	А	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α
2	Α	А	Α	Α	А	А	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α

(24)

ムラの少ない、高品質で実用性の高いインクジェット記録に好適な水性インクを提供することができる。

(▲2▼光沢メディア上での光沢性の評価)

上記実施例及び比較例で作成した水性インクを、インクジェットプリンタPM-4000PX(商品名、セイコーエプソン株式会社製)に搭載し、印刷設定を「用紙種類;PM/MC写真用紙、印刷品質;フォト」にして、5%から100%まで5%刻みで塗りつぶし密度を変えた画像を光沢メディア上に印刷して、その印刷物の光沢性を評価した。この評価で用いた光沢メディアは、▲3 \forall フォトプリント紙2、A \forall PM/MC写真用紙、A \forall PM写真用紙(A \forall V A \forall

[0103]

評価A:全ての塗りつぶし画像で光沢性が認められる。

[0104]

評価B:塗りつぶし密度100%画像がわずかに光沢性に欠けるが、実用上

問題ないレベル。

[0105]

評価C:塗りつぶし密度50%以上での画像が光沢性に欠ける。

[0106]

評価D:全ての塗りつぶし画像で光沢性に欠ける。

【0107】 【表2】

②光沢メディア上での光沢性の評価結果

						実加	- 例						比較例		
印刷		_	r	b />	. #-		イエ		マセ	シタ	シ	アン	ブラック	シアン	
媒体種			フツ・	クイン	·• <i>)</i>		1:	インク イ:		ンク	インク		インク	インク	
	1	1 2 3 4 5					1	2	1	2	1	2	7	3	
3	А	А	Α	Α	Α	Α	А	Α	А	А	Α	А	В	В	
4	А	А	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	C	В	
5	Α	В	В	Α	В	Α	Α	Α	Α	В	Α	Α	D	D	
6	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	D	С	
7	Α	Α	A	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	4	Α	В	В	
8	Α	В	Α	Α	Α	Α	В	Α	A	A	A	Α	С	С	

表2に示したように、本発明においては、インクジェットに通常用いられる光沢紙等の光沢メディアにおいても、光 沢性に優れた、高品質で実用性の高いインクジェット記録に好適な水性インクを提供することができる。

(25)

[0108]

評価A:ずれ、かすれが認められない。

[0109]

評価B:わずかにずれが認められるが、実用上問題ないレベル。

[0110]

評価 C: ずれ、あるいはかすれが認められる。

[0111]

評価D:ずれ、かすれが甚だしく、文字が判読し難い。

【0112】 【表3】

③印刷物の定着性の評価結果

CO FIL		実施例													
印刷	ブラ	ックィ	ンク	イエ	イエローインク			シタイ	インク	シ	アンイ	ブラック			
媒体種	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	インク4		
①	Α	Α	Α	Α	Α	А	Α	Α	Α	Α	Α	Α	В		
2	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α		
3	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Ą	Α	Α	Α		
4	Α	Α	А	Α	Α	Α	Α	Α	Α	A	Α	Α	В		
⑤	Α	Α	В	Α	Α	Α	Α	В	Α	Α	Α	Α	С		
6	Α	Α	А	А	Α	Α	Α	Α	Α	A	Α	Α	С		
Ø	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	В		
8	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α	В		

表3に示したように、本発明においては、普通紙・再生紙のみならずインクジェットに通常用いられる光沢紙等の光沢メディアにおいても、定着性に優れた、高品質で実用性の高いインクジェット記録に好適な水性インクを提供する ことができる。

[0113]

以上のように、本発明の水性インクは、普通紙・再生紙やインクジェット記録に通常用いられる光沢メディアの区別 無く、優れた印刷物特性(滲み、濃淡ムラ、定着性、光沢性)を示すことが判る。

[0114]

(26)

なお、本発明はこれらの実施例に限定されると考えるべきではなく、本発明の主旨を逸脱しない限り種々の変更は可能である。

[0115]

【発明の効果】

以上述べたように、本発明における着色成分、樹脂微粒子、保湿剤、浸透剤、水を少なくとも含んでなる水性インクにおいて、該着色成分が顔料を分散ポリマーで包含して水に分散可能にしかつ該分散ポリマーが単独では水に不溶であるものからなる分散体であり、該樹脂微粒子を構成する成分が少なくとも天然樹脂及び/または天然樹脂誘導体を含む水性インクを用いれば、普通紙・再生紙上や光沢メディア上の区別無く滲み・濃淡ムラが少なく定着性に優れ、特に光沢メディア上においては優れた光沢性を有する水性インクを提供できる。

フロントページの続き

F 夕一ム (参考) 4J039 AB08 AB09 AD03 AD10 AD12 AD14 AD18 BC09 BC13 BE01 BE15 BE22 BE33 CA06 EA33 EA35 EA36 EA38 EA42 EA47 GA24